N° d'ordre : 288

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 4294

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BOURGEOIS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
DOCTEUR EN PHYSICO-CHIMIE STRUCTURALE
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

RECHERCHES SUR LA SULFONATION EN CHIMIE ORGANOSILICIQUE

Soutenue le 24 avril 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Professeur, Doyen Honoraire. — *Président*

P. CADIOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris .....
J. SATGE, Professeur à la Faculté..... des Sciences de Toulouse .....
E. FRAINNET, Professeur .....
M. POUCHARD, Maître de Conférences.
} *Examinateurs*

— 1970 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0003

N° d'ordre : 288

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 4294

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BOURGEOIS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
DOCTEUR EN PHYSICO-CHIMIE STRUCTURALE
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

RECHERCHES SUR LA SULFONATION EN CHIMIE ORGANOSILICIQUE

Soutenue le 24 avril 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Professeur, Doyen Honoraire. — *Président*

P. CADIOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris .....
J. SATGE, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse ..... — *Examinateurs*
E. FRAINNET, Professeur .....
M. POUCHARD, Maître de Conférences.

— 1970 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX

F A C U L T E des S C I E N C E S

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU
M. GENEVOIX
M. SCHOELLER
M. AVEL

Professeurs :

M. ROUSSET..... Physique générale
M. ROGER ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. DAVID ..... Physiologie végétale
M. BLAIZOT ..... Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie
M. PANOUSE ..... Zoologie
M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale

M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
Mlle LAFFITTE ..... Physique
M. CLIN ..... Géologie
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. ANDRE ..... Zoologie et physiologie animale
M. SOURISSEAU ..... Chimie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique

M. BOUAS-LAURENT..... Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P. ..... Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale
M. MOYES ..... Géologie
M. N. ..... Calcul infinitésimal
M. N. ..... Informatique
M. N. ..... Hydrogéologie

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

Mme PETIT ..... Physique
M.BERNET ..... Génétique
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. SARDOS ..... Physique
M. DUMERY ..... Mécanique
M. DRESS ..... Mathématiques
M. GARNIER ..... Biophysique
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. MARTINET ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. MINNAERT ..... Physique théorique
M. ABGRALL ..... Physique théorique
M. DE MATHAN ..... Mathématiques
M. BOISSEAU ..... Biologie générale
M. NASLAIN ..... Chimie minérale
M. ONILLON ..... Chimie minérale
M. HOGBE ..... Mathématiques
M. DAMEY

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A MA FAMILLE

A mon Maître, Monsieur le Professeur Raymond CALAS

Doyen Honoraire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Norbert DUFFAUT
Ingénieur de Recherche

Avant de présenter ce travail, je tiens à exprimer à mon Maître Monsieur le Doyen Raymond CALAS, toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance. Il m'a accueilli dans son laboratoire et a toujours dirigé mes recherches avec une extrême bienveillance. Qu'il me soit permis, ici, de rendre hommage aussi bien à ses qualités humaines que scientifiques.

Monsieur Norbert DUFFAUT, Ingénieur de Recherche, m'a initié à la chimie organosilicique, m'a guidé et toujours éclairé de ses conseils. Je tiens à remercier tout particulièrement ce chercheur émérite, pionnier de la Chimie du Silicium, qui m'a donné le goût de la recherche avec la foi et l'enthousiasme qu'on lui connaît bien.

Monsieur le Professeur Paul CADIOT, de la Faculté des Sciences de Paris, spécialiste éminent de la Chimie des dérivés acétyléniques me fait le grand honneur de juger mon travail. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur Jacques SATGE, de la Faculté des Sciences de Toulouse, a parrainé mes recherches au Centre National de la Recherche Scientifique et a accepté de participer à mon Jury de Thèse. Qu'il me soit permis de lui adresser mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur Emile FRAINNET m'a souvent prodigué conseils et encouragements et a bien voulu juger mon travail ; je l'en remercie vivement.

Monsieur Michel POUCHARD, Maître de Conférences, a bien voulu participer à mon Jury de Thèse et je lui en suis très reconnaissant.

J'associe dans mes remerciements Monsieur le Doyen Jacques VALADE et Monsieur le Professeur Henri BOUAS-LAURENT qui m'ont toujours manifesté de la bienveillance.

Je tiens tout particulièrement à remercier Madame Paulette LAPOUYADE et Mademoiselle Claudine VALLE ainsi que tous mes camarades de l'équipe CALAS-DUFFAUT pour l'aide directe et efficace qu'ils m'ont apportée dans l'élaboration de ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier mes collègues du Laboratoire de Chimie Organique qui m'ont aidé dans leur domaine respectif et m'ont toujours manifesté toute leur amitié.

INTRODUCTION

En Chimie Organique, la sulfonation a été l'objet de nombreuses recherches et a donné lieu à des applications souvent importantes.

La sulfonation en série aromatique, bien connue et de réalisation facile, permet d'obtenir des acides arylsulfoniques et leurs dérivés (1). Ces composés sont à la base de synthèses organiques multiples, aussi bien dans l'industrie qu'au laboratoire : préparation de phénols, nitriles, sulfamides, colorants, etc...

Les acides alcoylsulfoniques sont utilisés dans l'industrie pour la préparation de détergents et de résines échangeuses d'ions.

La sulfonation des composés éthyléniques peut être réalisée par l'anhydride sulfurique ou un agent de sulfonation plus doux tel que le "dioxanne, SO_3". On obtient dans certains cas des sulfonates cycliques ou sultones (2), (3) et plus généralement, après hydrolyse, des acides éthyléniques sulfoniques (4).

Les travaux concernant les dérivés sulfoniques acétyléniques sont récents et peu nombreux. Certains acides sulfoniques β ou γ-acétyléniques ont été utilisés dans la préparation de bains électrolytiques (5).

La sulfonation des composés organosiliciés n'a donné lieu jusqu'à ce jour qu'à peu de travaux.

Deux sortes de réactions peuvent intervenir : sulfonation du groupe carboné sans scission de la liaison carbone-silicium, ou réaction d'insertion du groupe SO_3 entre le carbone et le silicium.

Lorsque le silicium est seulement lié à des atomes de carbone d'hybridation sp^3, on peut observer le premier type de réaction qui a lieu plus généralement quand un des groupes hydro-

carbonés possède un centre actif vis-à-vis de la sulfonation. Citons par exemple la sulfochloruration du tétraméthylsilane (6), la préparation de l'acide triméthylsilylméthyl-4 benzènesulfonique par sulfonation du benzyltriméthylsilane au moyen de l'acide chlorosulfonique ou de l'acide sulfurique (7) et la synthèse du triméthylsilyl-3 propanesulfonate de sodium par action du sulfite de sodium sur l'allyltriméthylsilane (8).

Des réactions faisant intervenir une sulfonation au niveau de l'atome de silicium ont été réalisées par EABORN et Coll.(9). Ces auteurs ont montré que l'anhydride sulfurique, en solution dans le tétrachlorure de carbone, réagissait avec les arylsilanes pour donner des arylsulfonates siliciés, formés par insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de la liaison Ar-Si .

Nous montrerons au cours de ce travail que des réactions d'insertion de SO_3 peuvent avoir lieu quelle que soit la liaison Σ-Si, Σ pouvant être un groupe hydrocarboné aromatique, éthylénique, acétyléniques ou aliphatique saturé.

Pour réaliser ces sulfonations,nous utiliserons des réactifs moins oxydants que l'anhydride sulfurique.

Notre principal agent de sulfonation sera lui-même un composé organosilicié, dérivé de l'acide chlorosulfonique : le chlorosulfonate de triméthylsilyle (10), (11). Ce composé, liquide à température ordinaire et de manipulation facile, se comporte comme donneur de "SO_3" avec libération du triméthylchlorosilane.

Nous ferons également appel aux adduits de l'anhydride sulfurique : "dioxanne, SO_3", (12), "amide, SO_3" (13) ou "pyridine, SO_3" (14) généralement considérés comme étant moins réactifs que l'anhydride sulfurique ou les dérivés chlorosulfoniques.

Avec les aryl-, vinyl-, allyl- ou alcoylsilanes, nous observerons des réactions généralement rapides, conduisant d'une manière univoque à des esters sulfoniques siliciés qui donnent par hydrolyse les acides sulfoniques correspondants.

L'étude de la sulfonation des alcynes α-siliciés de type $RC{\equiv}CSiR'_3$ nous a amené à mettre au point deux nouvelles méthodes de synthèse de ces dérivés qui constituent deux nouveaux modes de création de la liaison carbone-silicium.

Les produits de sulfonation dépendront généralement de la nature du substituant R . En effet, nous observerons trois types de réactions : sulfonation par insertion de SO_3 au niveau de la liaison $C-SiR'_3$ qui conduira à des esters siliciés sulfoniques α-acétyléniques, addition de SO_3 à la triple liaison, enfin disulfonation qui fait intervenir les deux réactions précédentes. Les dérivés disulfoniques ainsi formés pourront perdre un des groupements SO_3 et donner les esters sulfoniques correspondants.

Les sulfonates siliciés α-acétyléniques donneront par hydrolyse, (lorsque R est un groupe trialcoylsilyle ou tertiobutyle), des acides sulfoniques α-acétyléniques qui, à notre connaissance, sont les premiers composés de ce type décrits jusqu'à ce jour.

Notre travail nous ayant amené à préparer un nombre important de composés sulfoniques siliciés nouveaux, nous étudierons quelques-unes de leurs propriétés chimiques et physicochimiques.

Nous discuterons également les mécanismes qui permettent d'expliquer ces réactions de sulfonation.

L'exposé de notre travail sera présenté de la manière suivante :

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE DES REACTIFS ET TECHNIQUES D'IDENTIFICATION

Chapitre I - Synthèse des réactifs
Chapitre II - Techniques d'identification

DEUXIEME PARTIE

SULFONATION DES ARYLSILANES

Chapitre I - Scission de la liaison carbone aromatique-silicium
Chapitre II - Sulfonation des arylalcoylsilanes par le chlorosulfonate de triméthylsilyle
Chapitre III - Sulfonation des arylalcoylsilanes par les dérivés d'addition de SO_3
Chapitre IV - Spectrométrie infrarouge de quelques arylsulfonates siliciés

TROISIEME PARTIE

SULFONATION DES ALCENYLSILANES

Chapitre I - Sulfonation des vinyltrialcoylsilanes
Chapitre II - Sulfonation de l'allyltriméthylsilane

QUATRIEME PARTIE

SULFONATION DES ALCYNES α-SILICIES

Chapitre I - Résultats
Chapitre II - Discussion et mécanisme
Chapitre III - Partie expérimentale

CINQUIEME PARTIE

SULFONATION DES TETRAALCOYLSILANES ET DES HEXAALCOYLDISILANES

Chapitre I - Sulfonation des tétraalcoylsilanes
Chapitre II - Sulfonation des hexaalcoyldisilanes

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE DES REACTIFS

TECHNIQUES D'IDENTIFICATION

CHAPITRE I

SYNTHESE DES REACTIFS

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle a été notre principal agent de sulfonation.

Nous avons synthétisé d'autre part des dérivés organosiliciques de type Σ_4Si, Σ identiques ou différents étant des groupes hydrocarbonés ou organosiliciés, saturés ou non, et éventuellement substitués.

A - CHLOROSULFONATE DE TRIMETHYLSILYLE

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle : $ClSO_3Si(CH_3)_3$ a été obtenu pour la première fois par SCHMIDT et SCHMIDBAUR (10) par sulfonation du triméthylchlorosilane au moyen de l'anhydride sulfurique.

Pour préparer ce composé, nous avons utilisé la méthode de CALAS, DUFFAUT et DUNOGUES (11) qui consiste à faire réagir l'acide chlorosulfonique sur le triméthylchlorosilane en solution dans le cyclohexane :

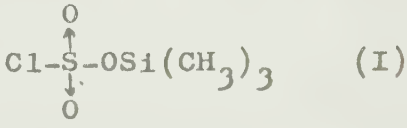
$$ClSO_3H + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{\text{cyclohexane}} \uparrow HCl + ClSO_3Si(CH_3)_3$$

Les constantes du chlorosulfonate de triméthylsilyle sont les suivantes :

$E_{20} = 74°$ $\qquad n_D^{20} = 1,4228$ $\qquad d_4^{20} = 1,220$

Structure

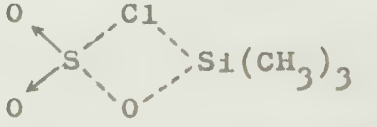
La préparation du chlorosulfonate de triméthylsilyle par silylation de l'acide chlorosulfonique d'une part, le fait d'isoler par distillation un produit stable d'autre part, sont des arguments en faveur d'une structure du type ester silicié de l'acide chlorosulfonique :



(I)

Cependant, du fait de la possibilité d'obtention de ce composé par action de SO_3 sur le triméthylchlorosilane à basse température, on peut le considérer comme un dérivé d'addition de SO_3 qui pourrait être représenté par la formule (II) dont la structure n'a pas été déterminée mais qui peut correspondre à une forme de type (III) :

SO_3, $ClSi(CH_3)_3$ (II)



(III)

Cette hypothèse peut s'appuyer sur les travaux de LUKIN (qui a montré que certaines réactions des dérivés chlorosulfoniques $ClSO_3X$ ne pouvaient s'expliquer que par une structure de type addui représentée par la formule SO_3, ClX.

L'étude des spectres infrarouge et RMN effectuée tant par SCHMIDT et SCHMIDBAUR (15) que par nous-mêmes ne permet pas de choisir entre l'une ou l'autre de ces formes.

- Infrarouge : sur le spectre infrarouge, en solution dans CS_2, nous notons vers 1262 cm^{-1}, 850 cm^{-1} et 760 cm^{-1}, les bandes caractéristiques du groupement $Si(CH_3)_3$; nous remarquons également à 1400 cm et 1200 cm^{-1} deux bandes intenses que nous pouvons attribuer au

vibrateur $S\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$, et qui sont caractéristiques des dérivés comportant le groupement SO_2X (X = OR, Cl, NH_2, etc...).

- R.M.N. : le spectre R.M.N. ne comporte qu'un seul signal centré à 0,52 ppm, qui correspond aux protons du groupe $Si(CH_3)_3$. Ce déplacement vers les champs forts pourrait être en faveur d'une structure (I) dans laquelle le groupement silicié est lié directement à la partie la plus électronégative de la molécule c'est-à-dire, la fonction sulfonique. Mais cet argument est également valable dans le cas de la structure de type(III).

B - COMPOSES ORGANOSILICIQUES DE TYPE Σ_4Si-CREATION DE LA LIAISON C-Si

La création de la liaison carbone silicium peut être réalisée de diverses manières. La méthode la plus générale consiste à faire réagir un organométallique sur un halogénosilane ; nous l'avons utilisée pour préparer la plupart des composés de type Σ_4Si.

Cependant, pour la synthèse des alcynes trialcoylsiliciés nous avons mis au point deux méthodes entièrement nouvelles de préparation de ces composés qui constituent de nouveaux modes de création de la liaison C-Si.

1° - VOIE ORGANOMETALLIQUE

Cette méthode classique fait appel à deux grands types de réactions de la chimie organosilicique :

a) Action d'un organométallique (magnésien, lithien, zincique) sur un halogénosilane :

$$n\Sigma\text{-}M + \Sigma'_{4-n}SiCl_n \longrightarrow \Sigma_nSi\Sigma'_{4-n} + n.MCl \qquad M = Mg, Li, Zn$$

b) Réaction de type Wurtz-Fittig

$$\Sigma\text{-}Cl + \Sigma'_{4-n}SiCl_n \xrightarrow{Na} \Sigma_nSi\Sigma'_{4-n} + NaCl$$

Utilisant l'une ou l'autre de ces deux réactions et quelquefois successivement les deux, nous avons synthétisé de nombreux dérivés organosiliciques : tableau 1.

TABLEAU 1

Composés	Formules	E° ou F°	n_D^{20}	d_4^{20}	Réf.
Phényltriméthylsilane	$C_6H_5Si(CH_3)_3$	E_{760} = 170	1,4908	0,8722	17, 18
Phényltriéthylsilane	$C_6H_5Si(C_2H_5)_3$	E_{760} = 238	1,4999	0,8915	19
Diphényldiméthylsilane	$(C_6H_5)_2Si(CH_3)_2$	E_4 = 113-115	1,5644	0,9877	20
Triphénylméthylsilane	$(C_6H_5)_3SiCH_3$	F = 69			20
Triméthylsilyl-1 méthyl-3 benzène	C_6H_4 (1) $Si(CH_3)_3$, (3) CH_3	E_{760} = 189	1,4946	0,8783	21
Triméthylsilyl-1 méthyl-4 benzène	C_6H_4 (1) $Si(CH_3)_3$, (4) CH_3	E_{758}=190-193	1,4908	0,8651	21
Bis(triméthylsilyl)1-4 benzène	C_6H_4 (1) $Si(CH_3)_3$, (4) $Si(CH_3)_3$	F = 95-96			19
Triméthylsilyl-1 méthoxy-2 benzène	C_6H_4 (1) $Si(CH_3)_3$, (2) OCH_3	E_{15} = 90-91	1,5055	0,9587	19
Triméthylsilyl-1 méthoxy-4 benzène	C_6H_4 (1) $Si(CH_3)_3$, (4) OCH_3	E_{10} = 95	1,5014	0,9338	19
Triméthylsilyl-1 triméthylsiloxy-2 benzène	C_6H_4 (1) $Si(CH_3)_3$, (4) $OSi(CH_3)_3$	E_{25} = 128	1,4830	0,910	20

Triméthylsilyl-1 triméthylsiloxy-3 benzène	C_6H_4 (1) (3)	$E_2 = 60$	$n_D^{25} = 1,4794$	$d_4^{25} = 0,900$	21
Triméthylsilyl-1 triméthylsiloxy-4 benzène	C_6H_4 (1) (4)	$E_{25} = 132$	1,4946	0,8783	21
Vinyltriéthylsilane	$CH_2 = CHSi(C_2H_5)_3$	E_{760}=145-146	1,4330	0,7828	22
Triméthylsilyl-1 méthyl-2 propène-1	$(CH_3)_2C=CHSi(CH_3)_3$	E_{746}=111,5 112	1,4250	0,7418	23
Allyltriméthylsilane	$CH_2=CHCH_2Si(CH_3)_3$	$E_{737} = 84-85$	1,4074	0,7193	24
Tétraéthylsilane	$(C_2H_5)_4Si$	$E_{760} = 152-53$	1,4252	0,7661	28
Butyltriméthylsilane	$(C_4H_9)Si(CH_3)_3$	$E_{760} = 115$	1,4030	0,7182	25
Tétrabutylsilane	$(C_4H_9)_4Si$	$E_{22} = 156-57$	1,4465	0,8009	25
Hexaméthyldisilane	$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$	E_{760}= 112-114	1,4229	0,7265	26

2° - NOUVELLE SYNTHESE DE DERIVES ORGANOSILICIQUES - SILYLATION DES ACETYLENIQUES VRAIS

Au cours de ce travail nous avons été amené à synthétiser de nombreux dérivés acétyléniques siliciés ; nous les avons préparés selon des méthodes de synthèse nouvelles, qui consistent à faire réagir l'acétylène ou un alcyne de type RC≡CH sur un trialcoylsilane ou un hexaalcoyldisilane en présence de catalyseurs métaux alcalins, hydrure ou amidure de ces derniers et solvants fortement polaires tels que l'hexaméthylphosphorotriamide (H.M.P.T.) ou de diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.) (27).

a) Silylation des alcynes vrais par les trialcoylsilanes

La silylation des composés comportant un atome d'hydrogène acide, par les trialcoylsilanes, a fait l'objet de nombreux travaux. Citons en particulier les réactions avec les alcools, amines, acides, etc... (28). Elles ont lieu également avec des composés moins acides que les précédents tels que les cétones énolisables (29).

Ces réactions se font en général en présence de catalyseurs: métaux alcalins (Na, K), métaux réduits (Ni/SiH)(29)chlorures métalliques, etc... Il s'agit de l'élimination d'une molécule d'hydrogène à partir de l'atome d'hydrogène négatif du silane et de l'hydrogène positif porté par l'atome d'oxygène ou d'azote.

Ainsi, dans le cas des alcools, la réaction est la suivante :

$$ROH + HSiR'_3 \xrightarrow{\text{catalyseur}} ROSiR'_3 + H_2\uparrow$$

Une telle réaction n'avait jamais été observée avec les acétyléniques vrais. En fait nous avons montré qu'elle était réalisable en introduisant dans le milieu des quantités catalytiques d'H.M.P.T. ou de D.M.S.O.

L'équation de la réaction est la suivante :

$$RC{\equiv}CH + HSiR'_3 \xrightarrow[\text{H.M.P.T. ou D.M.S.O.}]{\text{catalyseurs}} RC{\equiv}CSiR'_3 + H_2\uparrow$$

Les catalyseurs utilisés sont : Na, Li, NaH, LiH, $NaNH_2$. Les rendements sont de l'ordre de 60 à 80 % ; ils dépendent de la nature des réactifs et des catalyseurs.

Les alcynes α-siliciés ainsi obtenus ont été identifiés par comparaison de leurs spectres infrarouge et RMN avec ceux des mêmes dérivés préparés par voie magnésienne.

Au cours de ces réactions, on note la formation de quantité plus ou moins importante d'hexalcoyldisiloxane (5 à 15 %).

b) Silylation des alcynes vrais par les hexaalcoyldisilanes

Si l'on considère les molécules de la forme R_3Si-H et $R_3Si-SiR_3$, on peut s'attendre, étant donné les polarités respectives de l'hydrogène et du silicium, à une certaine similitude des propriétés chimiques. C'est ce qui a été vérifié il y a quelques années au laboratoire lors de la réduction de certains sels métalliques (30).

Nous avons donc repris la réaction précédente en remplaçant l'hydrogénosilane par un disilane.

Nous observons des réactions qui conduisent d'une part aux alcynes α-siliciés, d'autre part à un trialcoylsilane ou à de l'hydrogène suivant le disilane utilisé.

L'hexaméthyldisilane donne le premier type de réaction :

$$RC{\equiv}CH + (CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3 \longrightarrow RC{\equiv}CSi(CH_3)_3 + (CH_3)_3SiH$$

Le triméthylsilane, gazeux, est éliminé du milieu réactionnel dès sa formation.

Dans le cas du tétraéthyldiméthyldisilane, le diéthylméthylsilane formé initialement, moins volatil, réagit à son tour pour donner une nouvelle réaction de silylation :

$$2RC{\equiv}CH + (C_2H_5)_2\underset{CH_3}{Si}-\underset{CH_3}{Si}(C_2H_5)_2 \longrightarrow H_2 + 2RC{\equiv}C\underset{CH_3}{Si}(C_2H_5)_2$$

Les catalyseurs sont les mêmes que précédemment : Li, Na, NaH, LiH, $NaNH_2$; solvants polaires : H.M.P.T., D.M.S.O..

Les rendements sont de l'ordre de 60 à 80 %. Les dérivés siliciés ainsi synthétisés ont été caractérisés par leurs constantes physiques et leurs spectres infrarouge et RMN.

Au cours de ces réactions, on observe également la formation d'hexaalcoyldisiloxanes, en quantité plus importante que dans le cas des trialcoylsilanes.

Les hexaalcoyldisilanes comme les trialcoylsilanes sont de bons agents de silylation des acétyléniques vrais. Ceci est en accord avec d'autres résultats concernant la similitude de réactivité de ces deux composés.

c) Mécanisme

Pour expliquer la silylation des carbures acétyléniques par les silanes ou les disilanes en présence de métal, H.M.P.T., nous pouvons envisager un mécanisme vraisemblablement identique à celui proposé par NORMANT et coll. (31) pour expliquer les réactions d'alcoylation des composés comportant des hydrogènes mobiles, en présence de métal, H.M.P.T..

Il y aurait tout d'abord formation d'un ion radical entre le métal et l'H.M.P.T. :

$$2M + 2\ O{=}P(NMe_2)_3 \rightleftharpoons 2\left[M^+\ (O{=}P(NMe_2)_3)^-\right] \quad (Me{=}\ CH_3)$$

Cet ion radical attaquerait l'alcyne pour donner un carbanion acétylénique :

$$2RC{\equiv}CH + 2\left[M^+(O = P(NMe_2)_3)^-\right] \rightleftharpoons 2(RC{\equiv}C^-M^+) + O{=}P(NMe_2)_3 + O{=}P(NMe_2)_3$$

Le carbanion réagirait sur le silane ou le disilane avec formation de l'acétylénique silicié d'une part et de l'ion hydrure ou du silanion d'autre part, à partir desquels la réaction se poursuit

Cas du trialcoylsilane

$$RC{\equiv}C^- + H\text{-}Si\langle \longrightarrow H^- + RC{\equiv}CSi\langle$$

$$H^- + HC{\equiv}CR \longrightarrow RC{\equiv}C^- + H_2$$

Cas de l'hexaalcoyldisilane

$$RC{\equiv}C^- + \rangle Si\text{-}Si\langle \longrightarrow \rangle Si^- + RC{\equiv}CSi\langle$$

$$\rangle Si^- + HC{\equiv}CR \longrightarrow RC{\equiv}C^- + HSi\langle$$

d) Partie expérimentale

Silylation par les trialcoylsilanes

α) Mode opératoire

- Silylation de l'acétylène par le triéthylsilane

Dans un ballon de Grignard comportant un système d'agitation et un réfrigérant, nous plaçons 23,5 g (0,2 mole) de triéthylsilane, 0,2 g (0,01 mole) de sodium et 5 cm^3 d'H.M.P.T.. Dans ce mélange chauffé à 100°, nous faisons barboter un courant d'acétylène sec ; l'excès est absorbé dans de l'acétone refroidi à - 50° et les gaz non condensés sont recueillis sur une cuve à eau. Après 10 heures de chauffage, il s'est dégagé 6 litres de gaz constitué par 2/3 d'hydrogène et 1/3 d'acétylène.

Le mélange réactionnel, après refroidissement, est versé dans l'eau glacée, acidifié, extrait à l'éther et distillé. Nous obtenons ainsi 2 g de triéthylsilylacétylène : $HC{\equiv}CSi(C_2H_5)_3$ (Rdt : 8 %), puis 25 g de bis(triéthylsilyl)acétylène : $(C_2H_5)_3SiC{\equiv}CSi(C_2H_5)_3$, Rdt : 60 %.

- Autres dérivés acétyléniques

La préparation de dérivés siliciés à partir d'acétyléniques liquides a été plus simple. Le mélange des deux composés, alcyne et silane pris en quantité stoéchiométrique est chauffé pendant 8 heures à 70-90°, en présence de catalyseur (5 % en poids). L'hydrogène formé est recueilli sur une cuve à eau. Après réaction, le mélange est lavé à l'eau, acidifié et distillé. On obtient ainsi l'alcyne α-silicié.

β) Description des produits

TABLEAU 2

Alcyne	Silane	Cat.	Solvant	Alcyne silicié	Rdt %	E°/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}
$HC\equiv CH$	$HSiEt_3$	Na	HMPT	$Et_3SiC\equiv CSiEt_3$	60	132-34/25	1,4268	0,817
				$HC\equiv CSiEt_3$ *	8	138/771	1,4302	0,786
"	$HSiBu_3$	Li	"	$Bu_3SiC\equiv CSiBu_3$	50	210/20	1,4570	0,840
$\emptyset C\equiv CH$	$HSiEt_3$	Na	HMPT	$\emptyset C\equiv CSiEt_3$ *	45	102/1	1,5258	0,898
"	$HSiEt_2Me$	Li	"	$\emptyset C\equiv CSiEt_2Me$	60	140/25	1,5220	0,899
$n.BuC\equiv CH$	$HSiEt_3$	Na $NaNH_2$ NaH	HMPT ou DMSO	$n.BuC\equiv CSiEt_3$ *	76 66 80	110/25	1,4498	0,805
"	$HSiPr_3$	Na	HMPT DMSO	$n.BuC\equiv CSiPr_3$	65 45	145/25	1,4528	0,802
"	$HSiEt_2Me$	Na Li	HMPT	$n.BuC\equiv CSiEt_2Me$	50 80	95-97/25	1,4438	0,797
$t.BuC\equiv CH$	$HSiEt_3$	Na ou Li	HMPT	$t.BuC\equiv CSiEt_3$	75	98/25	1,4362	0,780
"	$HSiPr_3$	Na	"	$t.BuC\equiv CSiPr_3$	75	132/25	1,4415	0,790

Me = CH_3 Et = C_2H_5 Pr = C_3H_7 n.Bu = C_4H_9 t.Bu = $(CH_3)_3C$ $\emptyset$ = C_6H_5

* Ces dérivés ont été déjà décrits (32), (33).

TABLEAU 3

Alcyne	Disilane	cat.	Solvant	Alcyne silicié	Rdt %	E°/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}
$HC\equiv CH$	$Me_3Si-SiMe_3$	LiH	HMPT	$HC\equiv CSiMe_3$ *	10	52/760	1,3820	0,702
"	"	"	"	$Me_3SiC\equiv CSiMe_3$ *	50	134-35/760	1,4260	0,770
$n.BuC\equiv CH$	$Me_3Si-SiMe_3$	Na	HMPT DMSO	$n.BuC\equiv CSiMe_3$ *	50 65	115/760	1,4316	0,772
"	$Et_2MeSi-SiMeEt_2$	Li	HMPT	$n.BuC\equiv CSiEt_2Me$	82	95-97/25	1,4938	0,797
$t.BuC\equiv CH$	$Me_3Si-SiMe_3$	NaH	HMPT	$t.BuC\equiv CSiMe_3$	75	124/760	1,4168	0,745
$\emptyset C\equiv CH$	$Et_2MeSi-SiEt_2Me$	Na Li	HMPT	$\emptyset C\equiv CSiEt_2Me$	55 60	138-40/25	1,5220	0,898

Me = CH_3 Et = C_2H_5 nBu = nC_4H_9 tBu = $(CH_3)_3C$ $\emptyset$ = C_6H_5

* Ces dérivés avaient été déjà synthétisés (32), (33).

Silylation par les hexaalcoyldisilanes

α) Mode opératoire

- Silylation de l'acétylène par l'hexaméthyldisilane

Le processus expérimental est le même que celui décrit dans le cas du triéthylsilane ; le triméthylsilane formé au cours de la réaction (Eb = 10°) est recueilli dans des pièges refroidis à - 20°, la plus grande partie de l'acétylène en excès qui n'est pas condensé à cette température est dissout dans l'acétone à -50°.

A partir de 15 g d'hexaméthyldisilane, nous obtenons
1 g de triméthylsilylacétylène : $HC{\equiv}CSi(CH_3)_3$ (Rdt = 10 %) et
9 g de bis(triméthylsilyl)acétylène : $(CH_3)_3SiC{\equiv}CSi(CH_3)_3$ (Rdt = 50 %

Dans le cas des dérivés acétyléniques liquides, le mode opératoire est le même que celui décrit dans le cas des silanes. Le triméthylsilane formé est recueilli sur une cuve à eau. Il a été identifié par chromatographie en phase gazeuse et par spectrographie infrarouge.

- Silylation par le tétraéthyldiméthyldisilane

Le processus opératoire est le même que précédemment ; toutefois, nous utilisons deux moles d'alcyne pour une mole de disilane. L'hydrogène formé est recueilli sur une cuve à eau comme dans le cas des silanes.

β) Description des produits

Voir tableau n° 3.

CONCLUSION

La silylation des alcynes vrais par les hydrogénosilanes et les disilanes constitue une nouvelle méthode de préparation des alcynes α-siliciés et en même temps un nouveau mode de création de la liaison Carbone-Silicium.

Cette réaction rapide, facile à mettre en oeuvre, permet d'obtenir avec de bons rendements, des dérivés acétyléniques α-siliciés dont certains n'avaient pas été décrits. Ils seront utilisés par la suite, au cours de notre étude sur la sulfonation des composés organosiliciques.

CHAPITRE II

TECHNIQUES D'IDENTIFICATION

A - DOSAGE DES ELEMENTS

1° - SILICIUM

La détermination quantitative du silicium dans ses combinaisons organiques est basée sur sa transformation en oxyde SiO_2. La méthode que nous utilisons est celle décrite par BYGDEN (34) : oxydation du composé organosilicique par l'acide sulfurique concentré en présence de mercure comme catalyseur, puis pesée de la silice obtenue après calcination.

2° - AUTRES ELEMENTS

Les autres éléments présents dans nos composés : carbone, hydrogène, soufre, ont été dosés par le centre de microanalyse du C.N.R.S., auquel nous adressons nos vifs remerciements.

B - CONSTANTES PHYSIQUES

A de rares exceptions qui seront précisées dans le texte, les indices de réfraction et les densités sont déterminés à 20°C.

En ce qui concerne les densités, en raison de la grande facilité d'hydrolyse de nos dérivés, nous nous sommes limité à déterminer leurs valeurs avec trois décimales.

C - CARACTERISATION CHIMIQUE

Pour identifier les esters sulfoniques siliciés synthétisés au cours de ce travail, nous adopterons le plan d'étude suivant :

1° - DETERMINATION DE L'INDICE D'ACIDE

La présence d'une fonction sulfonique facilement hydrolysable permet de les caractériser par dosage acidimétrique. Pour cela nous avons utilisé des solutions de potasse alcoolique 0,5 N en présen phénolphtaléine ou d'hélianthine comme indicateur.

2° - RECOUPEMENT DE STRUCTURE

Cette méthode consiste à préparer le sulfonate silicié par silylation de l'acide sulfonique et à le comparer avec le dérivé obtenu par notre méthode de sulfonation.

3° - ETUDE DES PRODUITS D'HYDROLYSE

Les esters sulfoniques siliciés réagissent avec l'eau pour donner l'acide sulfonique et le silanol ou le siloxane correspondant.

$$\Sigma SO_3SiR_3 + H_2O \longrightarrow \Sigma\text{-}SO_3H + R_3SiOH \text{ ou } (R_3Si)_2O$$

Les acides sulfoniques ont été caractérisés par leur sel de S.benzylthiouronium, leur chlorure de sulfonyle et leur sulfonamide.

a) Sels de S.benzylthiouronium

Pour préparer ces composés on fait agir une solution de sulfonate de sodium sur une solution aqueuse de chlorhydrate de S.benzylthiouronium ; il se forme un précipité qui est essoré puis recristallisé dans divers solvants : alcool, acétone, acétate d'éthyle, etc...

$$\Sigma SO_3Na + C_6H_5CH_2SC(=NH)NH_2, HCl \longrightarrow \Sigma SO_3H, HN=C(NH_2)-SCH_2C_6H_5 + NaCl$$

c) Sulfonamides

Les chlorures de sulfonyle réagissent sur l'ammoniac, les amines primaires ou secondaires pour donner les sulfonamides correspondants. Ce sont en général des dérivés cristallisés, caractéristiques des acides sulfoniques.

D - CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE

1° - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Nous avons utilisé les spectrographes Perkin-Elmer, modèle 137 (à prisme de NaCl ; 4000 à 650 cm^{-1}) ou modèle 457 (à réseau ; 4000 à 250 cm^{-1}).

Les spectres ont été réalisés soit en film entre deux plaques de NaCl, soit en solution dans divers solvants (CCl_4, CS_2, etc...).

2° - SPECTROGRAPHIE R.M.N.

Au cours de ce travail, nous avons caractérisé certains produits par leur spectre R.M.N.. Nous avons utilisé un appareil VARIAN A 60 utilisant une fréquence de 60 M.Hertz.

Les échantillons sont étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone avec du tétraméthylsilane comme référence interne ou dans D_2O, en présence de triméthylsilyl-4 benzylsulfonate de sodium comme référence.

3° - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

Pour vérifier la pureté de nos réactifs de départ et identifier certains composés obtenus au cours de ce travail, nous avons fait appel à la chromatographie en phase vapeur.

Nous avons utilisé principalement des chromatographes F et M, modèles 810 R 12 et 5750 (colonne de "silicone 20 % sur chromosorb", gaz vecteur "hydrogène ou hélium").

Certains produits ne pouvant être obtenus à l'état pur par distillation fractionnée, nous avons fait appel à la chromatographie préparative. Nous avons utilisé un appareil BECKMAN "Mégachrom" (gaz vecteur "hélium", colonnes "apièzon J", support "firebrick").

4° - SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Pour identifier certains composés, nous avons fait appel à la spectrographie de masse. L'appareil utilisé est un spectromètre AEI MS 12 équipé d'un système d'introduction directe pour les produits non volatils et d'un système d'introduction par réservoir chauffant.

Les spectres ont été effectués généralement à 70 eV ; dans certains cas, il a été nécessaire d'opérer à 12 eV pour mettre en évidence les pics moléculaires.

Nous tenons ici à remercier Monsieur Guy BOURGEOIS pour l'aide qu'il nous a apportée dans l'utilisation de cette technique.

E - PRECAUTIONS PARTICULIERES

L'agent de sulfonation : $ClSO_3Si(CH_3)_3$ et les esters sulfoniques siliciés sont très hydrolysables. Ceci implique une parfaite siccité de l'appareillage et la protection contre l'humidité ambiante par l'usage de colonnes desséchantes : chlorure de calcium, sulfate de calcium, ponce phosphorique, etc...

Les composés les plus hydrolysables sont manipulés dans un caisson étanche, dont l'atmosphère est desséchée par l'anhydrique phosphorique.

Lorsqu'il se forme de l'eau au cours de certaines réactions, celle-ci est éliminée par entraînement azéotropique au moyen d'un solvant (benzène, toluène, etc...). Pour cela, nous utilisons un appareil de DEAN et STARCK.

DEUXIEME PARTIE

SULFONATION DES ARYLALCOYLSILANES

L'étude de la sulfonation des arylsilanes doit être envisagée sous un double aspect.

Nous pouvons prévoir une réaction au niveau d'une des liaisons C-H du noyau aromatique, réaction classique des dérivés benzéniques, généralement considérée comme une substitution électrophile (35 à 39).

Mais la sulfonation peut également résulter d'une action de l'agent sulfonant au niveau de la liaison carbone aromatique-silicium.

Ceci pose donc le problème de la compétition entre les scissions Ar-H, Ar-Si lors de la sulfonation des arylsilanes et plus généralement lors des réactions de substitution électrophile.

CHAPITRE I

SCISSION DE LA LIAISON CARBONE AROMATIQUE - SILICIUM

Depuis longtemps on sait que les liaisons Ar-Si peuvent facilement scindées par les réactifs électrophiles.

Ainsi, dès 1901, KIPPING (40) observait la scission du aphénylsilane par hydrolyse acide :

$$(C_6H_5)_4Si \xrightarrow[H_2O]{H^+} (C_6H_5)_3SiOH + C_6H_6$$

LADENBURG (41) en 1907 réussissait une scission du même par action du brome :

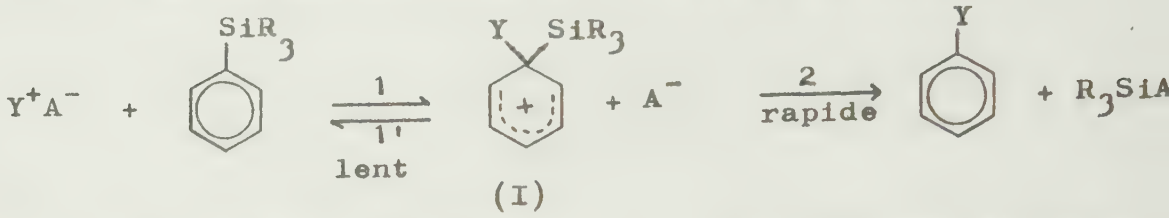
$$(C_6H_5)_4Si \xrightarrow{Br_2} (C_6H_5)_3SiBr + C_6H_5Br$$

Depuis, ces réactions ont fait l'objet de nombreuses es.

Du point de vue théorique, la scission des liaisons Ar-Si considérée actuellement comme une réaction de substitution trophile (42).

La réaction a lieu comme avec les carbures aromatiques : ation d'un état intermédiaire du type complexe σ qu'on peut ésenter par le schéma (I) dans lequel le groupement SiR_3 lacerait un atome d'hydrogène.

Ainsi lors de l'attaque d'une molécule $Ar\text{-}SiR_3$ par un réactif Y^+A^-, les étapes suivantes peuvent être envisagées :



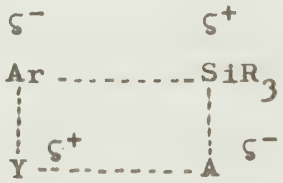
(I)

L'évolution du complexe intermédiaire (I) peut se faire de deux manières : il peut perdre le groupement SiR_3 (réaction 2 : désilylation), mais on peut également envisager une perte de Y et retour de l'état initial, (réaction 1').

Dans le cas où Y = H (action des hydracides), Cl , Br ,I (action des halogènes), NO_2 (nitration), SO_3 (sulfonation), on peut prévoir que la rupture C-Si sera plus rapide que C-Y du fait de l'attaque de A^- sur le groupement silicié.

La désilylation par les sels de mercure $Y = -HgOCCH_3$ (O au-dessus) n'est pas aussi évidente. Le mercure étant plus électropositif que le silicium, on peut penser que la scission C-Hg par le nucléophile A^- sera préférentielle à celle de la liaison C-Si. Cependant on constate que cette dernière a lieu très facilement.

On peut également expliquer la scission des arylalcoylsilanes en faisant intervenir un mécanisme par transfert électronique qui passerait par un intermédiaire cyclique à quatre centres (II). Toutefois aucune preuve n'a été donnée d'un tel mécanisme.



(II)

Nous citerons quelques réactions de scission de la liaison Ar-Si par des réactifs électrophiles :

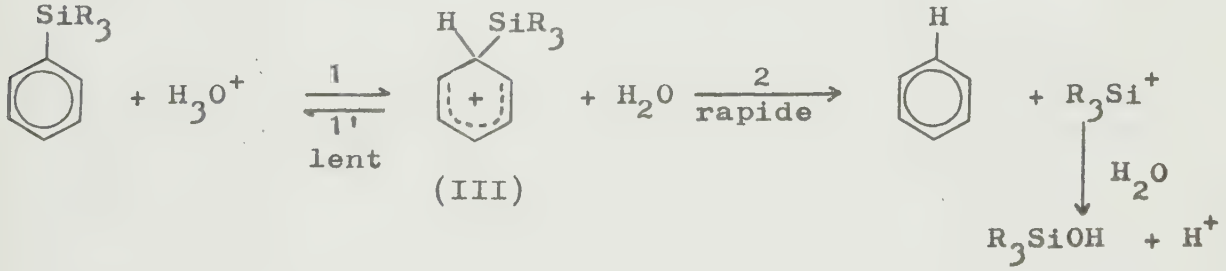
A - SCISSION PAR LES HYDRACIDES

Les arylalcoylsilanes sont facilement scindés par H_2SO_4 (43), (44), $p.CH_3C_6H_4SO_3H$, (45), HCl (46), $HClO_4$ (47), CF_3CO_2H (48), à l'état pur ou en solution dans divers solvants, eau, alcool, acétone, dioxanne. Citons en particulier la réaction de l'acide sulfurique concentré avec le phényltriméthylsilane (11) :

$$2C_6H_5Si(CH_3)_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_6 + SO_4\left[Si(CH_3)_3\right]_2$$

Pour expliquer la scission Ar-Si par hydrolyse acide, EABORN et coll. (49) ont proposé le mécanisme suivant :

- au cours d'une étape intermédiaire, qui correspondrait à une attaque électrophile de H_3O^+ sur le carbone portant le groupement silicié, il y aurait formation d'un ion carbonium de type complexe σ : (III) qui évoluerait pour donner le carbure aromatique et le silanol ou le siloxane correspondant :



La facilité de scission dépend d'une part de la nature des groupes R liés au silicium, d'autre part des effets électroniques et stériques des substituants placés sur le noyau aromatique (50).

B - SCISSION PAR LES HALOGENES

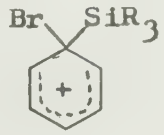
Depuis longtemps on sait que les halogènes scindent la liaison Ar-Si (41). Le brome réagit à froid pour donner du bromobenzène et du bromosilane. Cette réaction, quantitative, est une méthode de caractérisation des arylsilanes.

Cependant lorsque le noyau comporte des groupements susceptibles d'activer un des atomes d'hydrogène, la bromation à ce niveau peut avoir lieu sans scission de la liaison Ar-Si (51).

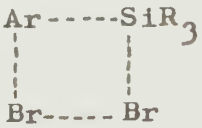
L'iode est moins réactif que le brome, toutefois c'est un bon moyen d'accès aux iodosilanes. Le chlore réagit moins bien que le brome et l'iode ; dans certains cas, la chloration du noyau peut avoir lieu sans désilylation. Enfin le fluor est sans action.

En ce qui concerne le mécanisme, on pense qu'il s'agit d'une substitution électrophile.

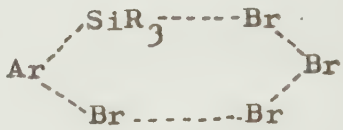
Dans le cas de la bromation, l'étape initiale serait la formation du complexe (IV).



(IV)



(V)



(VI)

Certains auteurs (50) ont proposé un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire cyclique à quatre centres (V). Toutefois il a été montré qu'un tel mécanisme était peu vraisemblable. En effet, il suppose une rétention de configuration du silicium (52), (53) alors qu'en fait, lors de la bromodésylilation on obser plutôt une inversion de configuration (54), (55).

Sans rejeter tout-à-fait la possibilité d'un mécanisme de type cyclique, un intermédiaire du type (VI) paraît plus probable D'une part il est en accord avec les données de la cinétique (la r tion est du deuxième ordre par rapport au brome), d'autre part il

laisse supposer une inversion de configuration du silicium qui est en accord avec les résultats observés (54).

C - NITRATION

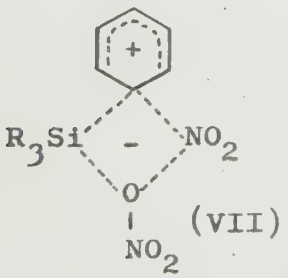
Par nitration des arylalcoylsilanes, on observe d'une manière générale la substitution du groupement SiR_3 par un groupement NO_2.

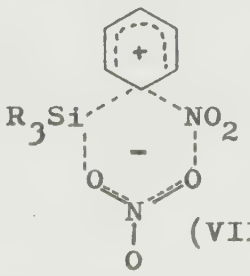
Les agents nitrants sont : l'acide nitrique en solution dans des mélanges : acide acétique, anhydride acétique ; le pentaoxyde d'azote dans ces mêmes solvants ; le nitrate de cuivre dans l'acide acétique.

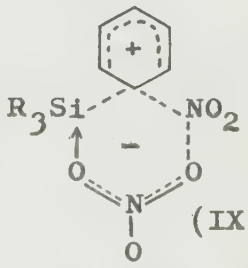
L'équation de la réaction est la suivante :

$$ArSiR_3 + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + (R_3SiOH)$$

Le mécanisme de la nitration fait intervenir également la formation d'un ion carbonium qui peut être inclus dans un intermédiaire cyclique à 4 ou 6 centres (49).

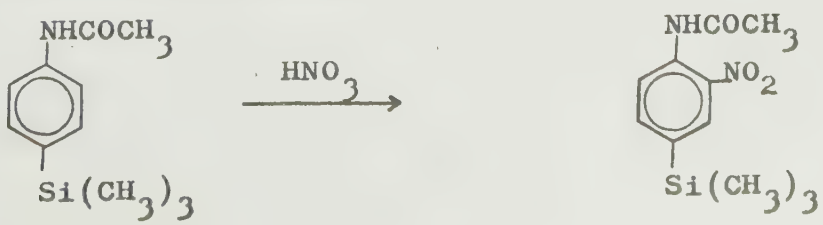

(VII)


(VIII)


(IX)

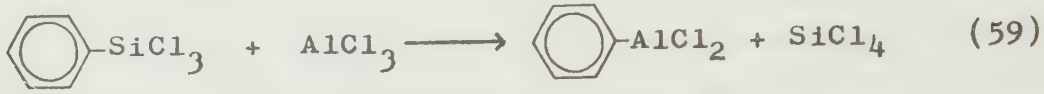
Contre un tel mécanisme on peut faire les mêmes réserves que dans le cas de la bromodésilylation.

La nitrodésilylation est souvent concurrencée par les réactions de nitration du noyau benzénique. Quelquefois cette dernière est prépondérante (57).



D - SCISSION PAR LES HALOGENURES METALLIQUES

De nombreux travaux concernant la scission de la liaison Ar-Si par le chlorure d'aluminium à des températures modérées (0°-100°) ont été publiés (58). Selon les auteurs, il se forme un chlorosilane et un dérivé organoaluminique.



(59)

Cependant des études récentes, effectuées à partir de réactifs soigneusement purifiés, ont montré que cette réaction n'avait pas lieu dans les conditions précisées ci-dessus (60). Par contre, l'addition de traces d'eau provoque une désilylation rapide, vraisemblablement due à la formation d'un acide aluminique ($HAlCl_4$).

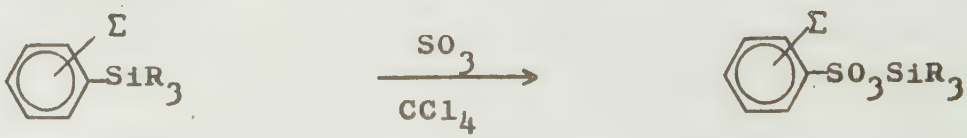
On a signalé également des scissions Ar-Si par d'autres chlorures métalliques : $SbCl_5$ (61), $FeCl_3$ (62).

Les systèmes halogénures d'acides ou d'alcoyles, chlorur d'aluminium, permettent facilement la scission de la liaison Ar-Si selon une réaction de type FRIEDEL et CRAFTS (60), (63).

E - SULFONATION

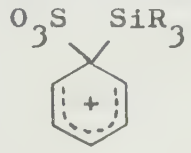
Par action des acides sulfuriques ou chlorosulfoniques sur les arylsilanes, on obtient des composés sulfoniques. Cependan on peut penser qu'il s'agit de dérivés de sulfonation du carbure aromatique, formé au cours d'une désilylation préalable.

EABORN et coll. (9) ont réalisé une sulfonation des aryl alcoylsilanes par insertion de l'anhydride sulfurique au niveau de la liaison Ar-Si :

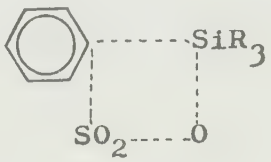


Ces auteurs ont montré que cette réaction était vingt fois plus rapide que la sulfonation d'une liaison C-H du benzène. Ils constatent également que d'une manière générale, la scission d'une liaison Ar-Si$(CH_3)_3$ intervient plus facilement que celle des liaisons Ar-$SiAr_3$ ou Ar-SiX_2CH_3 (X = F, Cl).

Pour expliquer cette sulfodésilylation par SO_3, ces auteurs proposent un mécanisme de type substitution électrophile dont l'étape initiale est la formation du complexe (X).



(X)



(XI)

Un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire cyclique de type (XI) est également possible; toutefois les auteurs font les mêmes réserves que dans le cas de la bromation.

Des études effectuées à partir d'aryltrialcoylsilanes diversement substitués ont montré que la nature et la position des substituants du noyau aromatique intervenaient très peu, d'une part sur la facilité de scission de la liaison Ar-Si, d'autre part dans la compétition : sulfodésilylation, sulfonation du noyau ; en effet, on observe dans tous les cas le premier type de réaction (64).

La sulfonation par l'anhydride sulfurique est donc sélective, alors que dans le cas de l'halogénation ou de la nitration, la substitution au niveau d'une liaison C-H pouvait concurrencer la désilylation et même dans certains cas devenir prépondérante.

Nous avons étudié la sulfonation des arylsilanes en utilisant des agents sulfonants moins réactifs que l'anhydride sulfurique.

L'acide chlorosulfonique, les oléums ou l'acide sulfurique ne peuvent convenir : en effet, nous avons vu que les acides forts

provoquent la scission Ar-Si avec libération du carbure aromatique. Cependant avec les esters siliciés de ces acides, cette réaction n'est plus possible, les propriétés sulfonantes étant conservées.

Nous avons fait appel à l'un d'entre eux : le chlorosulfonate de triméthylsilyle.

Nous étudierons également la sulfonation des arylsilanes par des dérivés d'addition de SO_3 : "dioxanne, SO_3", "amide, SO_3" ou "pyridine, SO_3", moins réactifs que l'anhydride sulfurique ou les dérivés chlorosulfoniques.

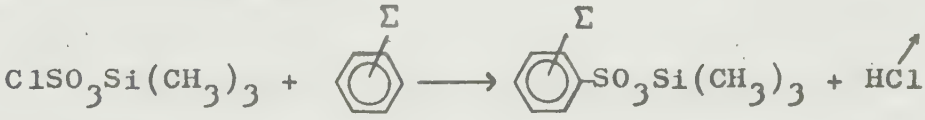
CHAPITRE II

SULFONATION DES ARYLALCOYLSILANES

PAR LE CHLOROSULFONATE DE TRIMETHYLSILYLE

A - INTRODUCTION

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle a été utilisé comme agent de sulfonation des carbures aromatiques par SCHMIDT et SCHMIDBAUR (65) et par CALAS, DUFFAUT et DUNOGUES (11). Ces derniers ont obtenu des réactions de sulfonation du benzène, toluène, xylène avec de très bons rendements.

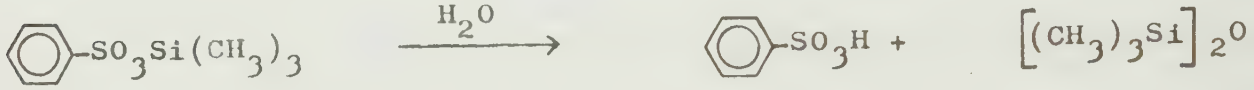


Cette réaction peut être rapprochée de celle de la chlorhydrine sulfurique sur ces composés.

Toutefois dans ce dernier cas, la réaction ne s'arrête pas à ce stade, une deuxième molécule d'acide chlorosulfonique intervient pour donner le chlorure de sulfonyle :

Dans le cas du chlorosulfonate silicié, on n'observe pratiquement pas cette réaction : il se forme uniquement l'ester sulfonique silicié.

Par hydrolyse de ces sulfonates siliciés, on obtient les acides sulfoniques correspondants. Aussi peut-on considérer cette méthode comme un bon moyen d'obtention de ces derniers.



Vis-à-vis des arylalcoylsilanes, le chlorosulfonate de triméthylsilyle pourra se comporter comme l'anhydride sulfurique pour donner des réactions d'insertion de SO_3 au niveau de la liaison Ar-Si. Mais a priori, on ne peut écarter l'éventualité de réactions de sulfonation du noyau sans scission de la liaison carbone-silicium, en particulier dans le cas d'arylalcoylsilanes comportant des substituants susceptibles d'activer les liaisons C-H du cycle benzénique.

B - RESULTATS

1° - SULFONATION DES PHENYLALCOYLSILANES

Nous étudierons successivement la sulfonation de composés comportant une ou plusieurs liaisons Ar-Si.

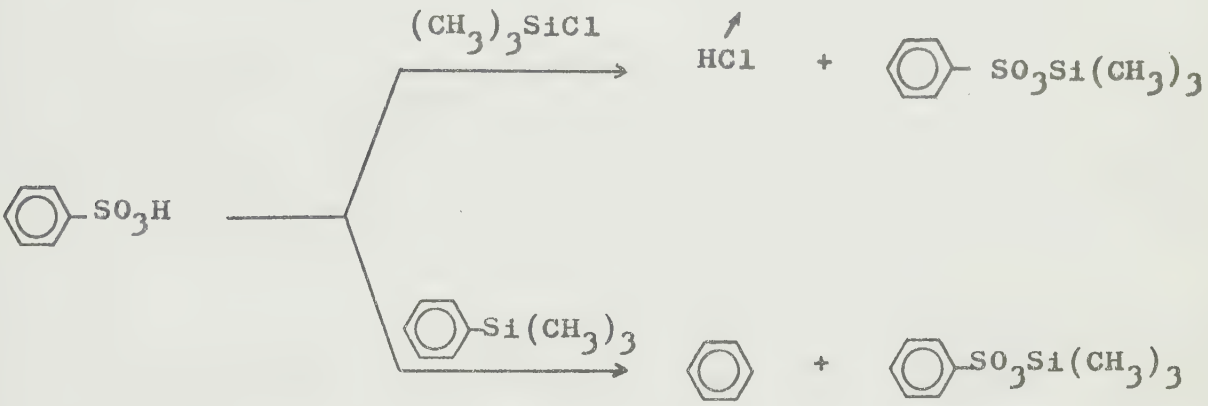
a) Phényltriméthylsilane

La réaction a lieu par simple mélange des réactifs ; nous obtenons le triméthylchlorosilane et le benzènesulfonate de triméthylsilyle : I suivant l'équation :

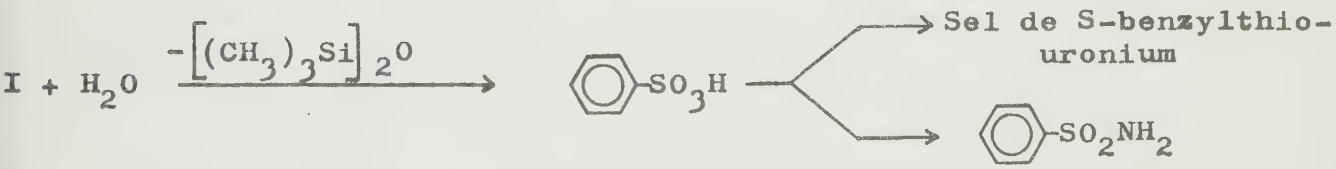
I

Nous observons une réaction d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de la liaison Ar-Si du même type que celle qui a lieu avec SO_3 (9).

Le composé I, déjà décrit (65), (11), a été identifié par comparaison avec l'ester silicié de l'acide benzènesulfonique obtenu de deux manières différentes.

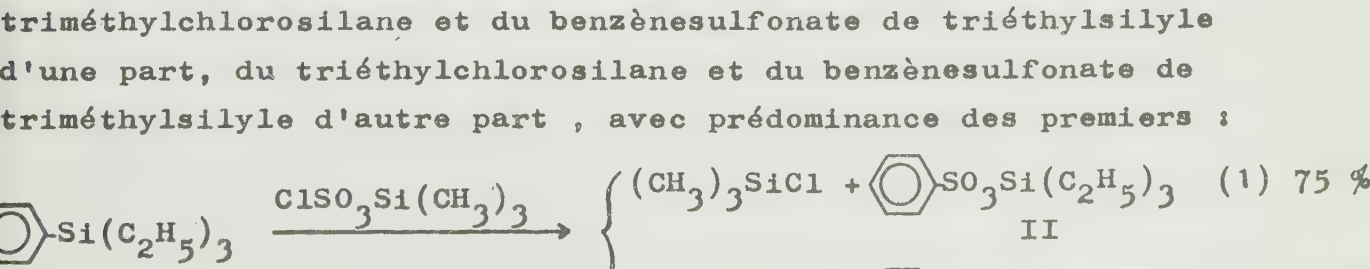


Nous avons également identifié I par ses produits d'hydrolyse : acide benzènesulfonique, lui-même caractérisé par son sel de S-benzylthiouronium et son sulfonamide, et hexaméthyldisiloxane :



b) Phényltriéthylsilane

Avec ce composé, nous obtenons après réaction dans des conditions opératoires identiques, deux groupes de produits : du triméthylchlorosilane et du benzènesulfonate de triéthylsilyle d'une part, du triéthylchlorosilane et du benzènesulfonate de triméthylsilyle d'autre part , avec prédominance des premiers :



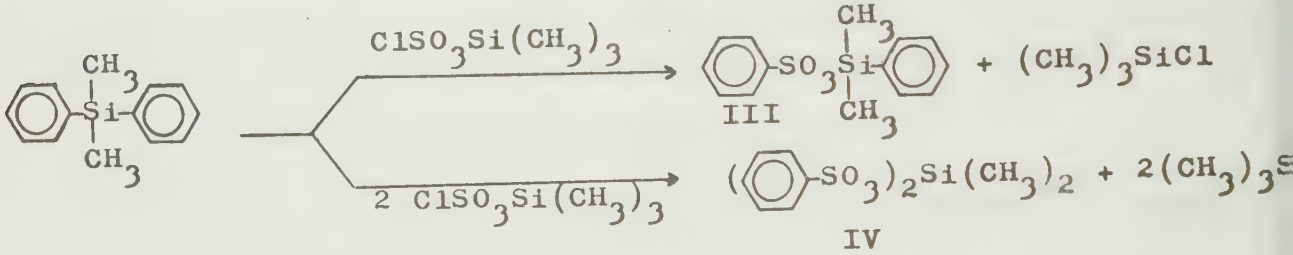
Le composé II déjà décrit (66) a été identifié par comparaison avec le dérivé préparé à partir de l'acide benzènesulfonique et du triéthylsilane :

Par hydrolyse, il donne l'acide benzènesulfonique et l'hexaéthyldisiloxane.

Cette réaction plus complexe que la précédente conduit à la fois à des dérivés sulfoniques triméthylsilicié et triéthylsilicié. Nous proposerons des mécanismes permettant d'expliquer la formation de ces derniers, dans un chapitre ultérieur.

c) Diphényl-diméthylsilane

Suivant que l'on utilise des quantités équimoléculaires ou le double de ces quantités d'agent sulfonant par rapport au dérivé silicié, nous obtenons le composé mono ou disulfonique :



A partir de III on peut passer facilement à IV par action d'une nouvelle molécule de chlorosulfonate.

La sulfonation par $ClSO_3Si(CH_3)_3$ des composés comportant deux liaisons Ar-Si est sélective puisqu'il est possible de n'obtenir qu'une seule scission ; mais en présence de quantité suffisante de réactif sulfonant on réalise aisément la double sulfonation.

Le composé III qui est le benzènesulfonate de phényldiméthylsilyle a été identifié par comparaison avec le produit obtenu par action de l'acide benzènesulfonique sur le phényldi-

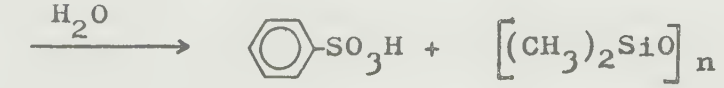
méthylchlorosilane :

Par hydrolyse, il conduit à l'acide benzènesulfonique et un mélange de phényldiméthylsilanol et de diphényltétraméthyldisiloxane.

A notre connaissance, III n'avait pas été décrit.

Le composé IV : bis(benzènesulfonate) de diméthylsilyle a été identifié de manière analogue : comparaison avec le produit obtenu à partir de l'acide benzènesulfonique :

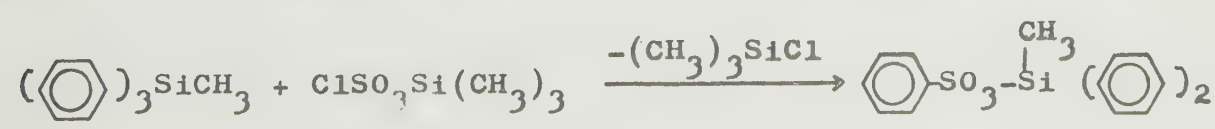
et identification des dérivés d'hydrolyse :



Le bis(benzènesulfonate) de diméthylsilyle a été également préparé par action du bis(chlorosulfonate) de diméthylsilyle sur le benzène (65).

d) Triphényl-méthylsilane

Suivant les quantités de réactif sulfonant utilisées, il se forme, d'une manière univoque, le dérivé mono, di ou trisulfonique. Le benzènesulfonate de diphénylméthylsilane a été ainsi obtenu très facilement :



(V)

Nous l'avons également synthétisé par action du diphényl-méthylchlorosilane sur l'acide benzènesulfonique :

Il a été caractérisé par ses produits d'hydrolyse : acide benzènesulfonique et diphénylméthylsilanol.

Par action du $ClSO_3Si(CH_3)_3$ sur le triphényl-méthylsilane composé encombré, nous pouvons introduire des groupements SO_3 au niveau des trois liaisons Ar-Si. La réaction est cependant sélective ; en effet, selon la quantité d'agent de sulfonation mise en oeuvre, on obtient l'un des dérivés sulfoniques à l'exclusion des deux autres.

Avec le tétraphénylsilane encore plus encombré, nous observons une réaction de sulfonation, cependant le produit sulfonique silicié difficile à purifier n'a pas été isolé.

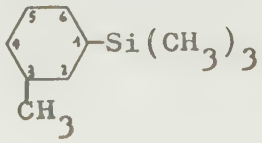
2° - SULFONATION DES PHENYLTRIALCOYLSILANES SUBSTITUES

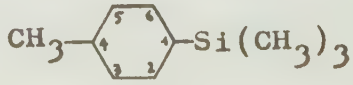
On sait que la présence de substituants sur le noyau benzénique modifie sa réactivité, en particulier, en ce qui concerne les réactions de substitution électrophile. Il était donc intéressant d'étudier la sulfonation des arylsilanes comportant des substituants susceptibles d'activer certains sommets, ce qui pouvai favoriser les réactions de substitution à ces niveaux.

a) Dérivés du toluène

Nous avons étudié la sulfonation de deux de ces dérivés le méta et le para tolyltriméthylsilane.

Dans le premier dérivé, le groupe CH_3 (effet + I + M) ac ve les sommets 2,4 et 6, alors que dans le dérivé para il active l sommets 3 et 5.





Mais nous avons vu que le groupement $Si(CH_3)_3$ peut être considéré comme un atome d'hydrogène lors des substitutions électrophiles, la scission de la liaison Ar-Si étant d'ailleurs beaucoup plus facile que celle de la liaison C-H ; de ce fait l'activation par le groupement CH_3 est aussi valable pour le sommet portant le groupe silicié (cas du sommet 1 dans le dérivé para).

Du point de vue expérimental, on constate dans les deux cas uniquement une réaction de scission de la liaison Ar-Si.

La réaction de substitution sur un des sommets mentionnés ci-dessus, quoiqu'activée par le groupe méthyle, n'a pas lieu.

Par insertion d'un groupement SO_3 au niveau des liaisons Ar-Si des tolyltriméthylsilanes, nous obtenons ainsi les esters siliciés des acides toluènesulfoniques de même structure que le dérivé silicié de départ :

VI

VII

Ces résultats sont d'ailleurs identiques à ceux obtenus par sulfonation de ces tolylalcoylsilanes par l'anhydride sulfurique (9).

Les composés VI et VII ont été identifiés par comparaison avec les dérivés triméthylsiliciés préparés à partir des acides toluènesulfoniques correspondants :

m ou p m ou p

Par hydrolyse de VI nous obtenons l'acide méta toluène-sulfonique, alors que VII conduit à l'acide para toluènesulfonique. Nous les avons caractérisés respectivement par leur sulfonamide.

b) Dérivés du phénol

Le groupement OH (effet -I +M) dans les phénols siliciés active également les sommets ortho et para du noyau benzénique. Cependant la présence d'un hydrogène mobile complique la réaction. Nous avons tourné cette difficulté en bloquant la fonction phénol sous forme d'éther O-silicié.

Nous envisagerons donc dans ce paragraphe l'étude de la sulfonation d'arylalcoylsilanes substitués par un groupement $OSiR_3$ qui, du point de vue de l'effet électronique, est comparable à OH et qui présente, en outre, l'avantage de redonner la fonction phénol par simple hydrolyse.

Nous avons fait réagir successivement $ClSO_3Si(CH_3)_3$ sur l'ortho, le méta et le para triméthylsiloxyphényltriméthylsilane.

Comme avec les dérivés du toluène, nous observons des réactions univoques d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de la liaison Ar-Si ; nous synthétisons ainsi des triméthylsiloxyphénylsulfonates de triméthylsilyle de même structure que le dérivé de départ. A notre connaissance, ces composés n'étaient pas décrits.

o, m ou p

o, m ou p

VIII

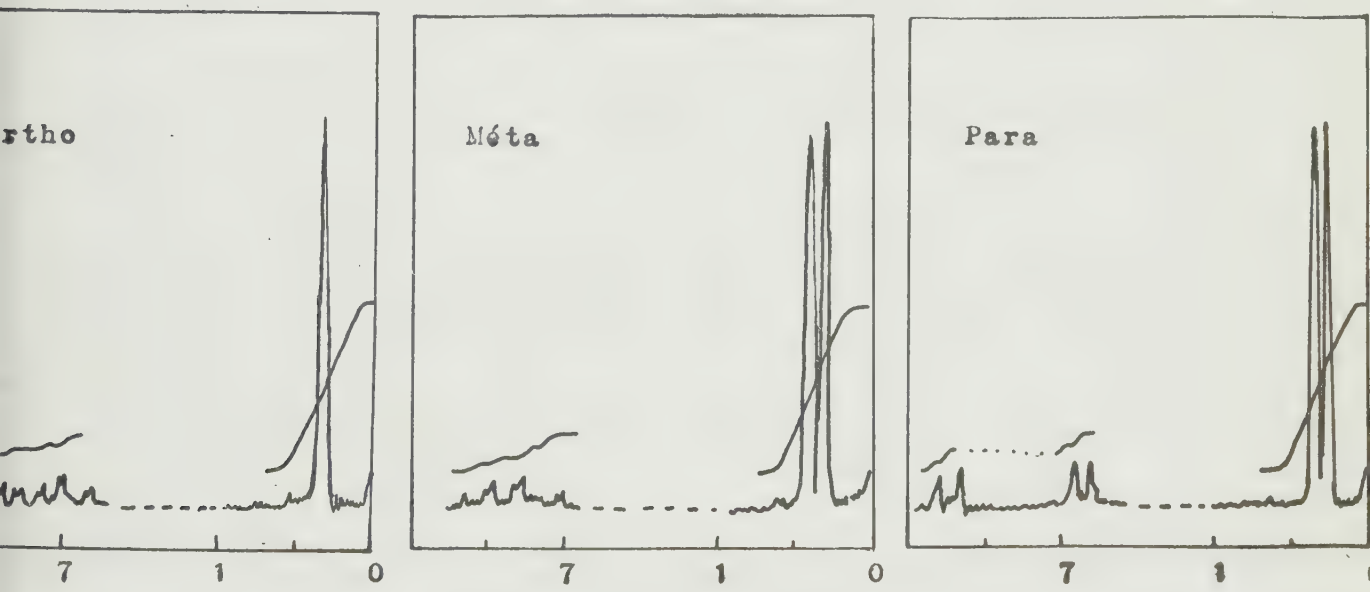
Nous remarquerons que la seule réaction est une scission de la liaison Ar-Si sans substitution des atomes d'hydrogène du noyau benzénique. On peut également signaler qu'il n'y a pas eu de réaction au niveau de la fonction phénoxysilane, or nous avons montré au cours d'un travail précédent (67) que le chlorosulfonate de

·iméthylsilyle pouvait réagir sur les dérivés comportant la fonc-
.on $O-SiR_3$.

La sulfonation des dérivés siliciés du phénol est une
nne méthode d'obtention des acides phénolsulfoniques, en parti-
ılier du dérivé méta. En effet à partir d'un arylalcoylsilane dé-
rminé, on obtient le sulfonate silicié de même structure, qui,
ır hydrolyse, donne l'acide sulfonique à l'exclusion des autres
omères.

Les dérivés de type VIII ont été identifiés par leurs
roduits d'hydrolyse : siloxane et acides phénolsulfoniques, eux-
êmes caractérisés par leurs sels de S-benzylthiouronium (68).

Les spectres R.M.N. sont en accord avec les structures
roposées.



tres R.M.N. des o, m et p triméthylsiloxybenzènesulfonates de triméthylsilyle

rivé ortho

Le spectre R.M.N. présente deux groupes de signaux
massif mal résolu entre 7 et 8 ppm qu'on peut attribuer aux
omes d'hydrogène du noyau ; un pic unique qui se situe à 0,3 ppm,
ractéristique des protons des deux groupes $Si(CH_3)_3$

Remarquons que le déplacement chimique est le même bien que ces deux groupements soient reliés à des pôles électronégatifs différents. Du fait de leur position rapprochée 1-2, on peut penser que les interférences électroniques sont importantes et tout se passe comme s'il n'y avait qu'un groupement $Si(CH_3)_3$.

Dérivé méta

Nous notons également deux groupes de signaux : entre 7 et 8 ppm ceux des protons du noyau et vers 0,4 ppm deux singulets correspondant aux groupes siliciés. Le pic à 0,28 ppm peut être attribué aux protons $Si(CH_3)_3$ de la fonction phénoxy ; celui à 0,32 ppm aux hydrogènes du groupement $Si(CH_3)_3$ de la fonction sulfonique.

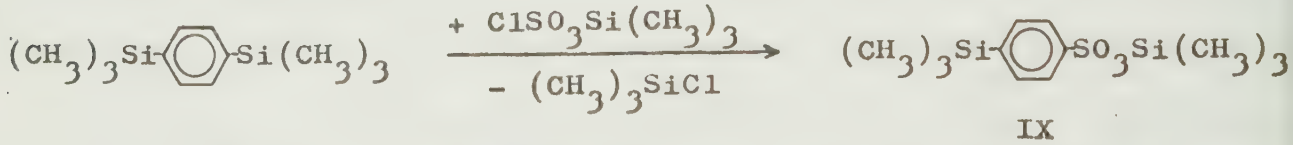
Dérivé para

Le spectre est à peu près identique : H(aromatique) entre 6,70 et 7,70 ppm ; $H(OSi(CH_3)_3)$ à 0,28 ppm et $H(SO_3Si(CH_3)_3)$ à 0,32 ppm.

c) bis(triméthylsilyl)1-4 benzène

α) Monosulfonation

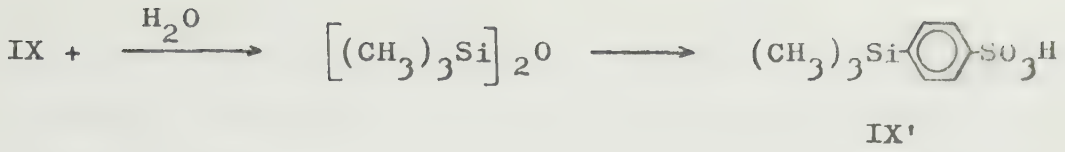
Par analogie avec les résultats obtenus jusqu'ici, on pouvait attendre une réaction de sulfonation au niveau d'une des liaisons Ar-Si. En effet, par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur une quantité équimoléculaire de ce dérivé disilicié, nous obtenons le triméthylsilyl-4 benzènesulfonate de triméthylsilyl



IX

Une réaction du même type avait été réalisée par EABORN et Coll. (9) en utilisant l'anhydride sulfurique comme agent de sulfonation.

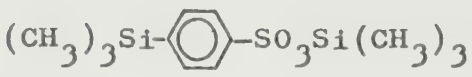
Le sulfonate silicié IX a été identifié par ses produits d'hydrolyse : hexaméthyldisiloxane et acide triméthylsilyl-4-benzène sulfonique, lui-même caractérisé par ses dérivés décrits par les auteurs précédents.



IX'

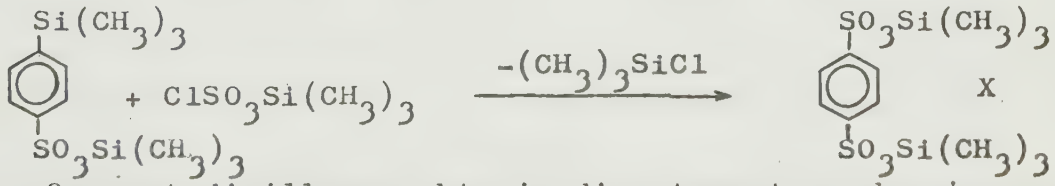
β) Disulfonation

Le composé IX comporte un groupement sulfonique (effet -I-M) qui désactive les positions ortho et para. Le sommet 4 portant le groupement silicié est désactivé et on pourrait penser que la désilylation sera en compétition avec les substitutions sur les sommets 3 ou 5.

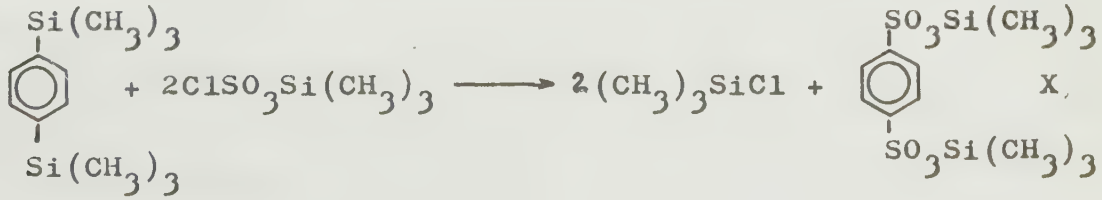


Nous avons donc tenté la sulfonation du dérivé IX en utilisant à nouveau une nouvelle molécule de chlorosulfonate de triméthylsilyle.

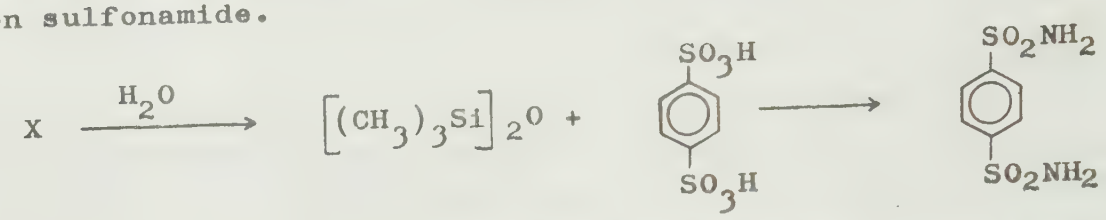
La réaction d'insertion de SO_3 au niveau de la liaison Ar-Si présente dans la molécule, est à nouveau univoque ; nous obtenons le benzènedisulfonate 1-4 de bis(triméthylsilyle) :



On peut d'ailleurs obtenir directement ce dernier en faisant réagir directement le bis(triméthylsilyl)1-4 benzène sur une quantité double de chlorosulfonate de triméthylsilyle :



A notre connaissance ce composé n'avait pas été décrit. Nous l'avons identifié par ses dérivés d'hydrolyse : hexaméthyldisiloxane et acide benzènedisulfonique 1-4, lui-même caractérisé par son sulfonamide.



Par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur le bis(triméthylsilylbenzène), on observe une réaction univoque qui permet d'obtenir le dérivé mono ou disulfonique.

C - DISCUSSION ET MECANISME

La sulfonation des arylalcoylsilanes par $ClSO_3Si(CH_3)_3$ conduit à des résultats comparables à ceux obtenus avec l'anhydride sulfurique. D'une manière générale, nous observons des réactions d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium des liaisons Ar-Si.

Au cours de ces réactions, nous n'obtenons jamais de dérivés correspondant à la substitution d'un atome d'hydrogène par le groupement $SO_3Si(CH_3)_3$ comme dans le cas des hydrocarbures benzéniques (voir p. 43), même lorsque le dérivé aromatique silicié comporte des substituants pouvant favoriser cette dernière réaction

Dans le cas de composés aromatiques siliciés fonctionnels susceptibles de réagir sur l'agent sulfonant (cas des dérivés du phénol), la réaction de sulfonation au niveau de la liaison Ar-Si est cependant la seule que l'on observe.

Dans l'étude du mécanisme de la sulfonation des arylalcoylsilanes par le chlorosulfonate de triméthylsilyle, il nous faut considérer d'une part les formes réactives de l'agent sulfonant dans milieu réactionnel, d'autre part, les différentes possibilités de réactions à partir de ces dernières.

1° - MODES D'ACTION DU CHLOROSULFONATE DE TRIMETHYLSILYLE

D'après les résultats obtenus par action du chlorosulfo-
e de triméthylsilyle sur divers composés organosiliciés ou non,
apparaît que ce dernier peut réagir :

- comme un ester de l'acide chlorosulfonique sous une forme ionisée $Cl^- {}^+SO_3Si(CH_3)_3$
- selon un processus faisant intervenir un transfert électronique concerté
- enfin comme un adduit de SO_3, du même type que ceux proposés par LUKIN (16) pour d'autres dérivés chlorosulfoniques, que nous pouvons représenter par la formule suivante : SO_3, $ClSi(CH_3)_3$ (voir page 10).

Pour expliquer la sulfonation des arylalcoylsilanes,
s avons envisagé successivement ces trois possibilités.

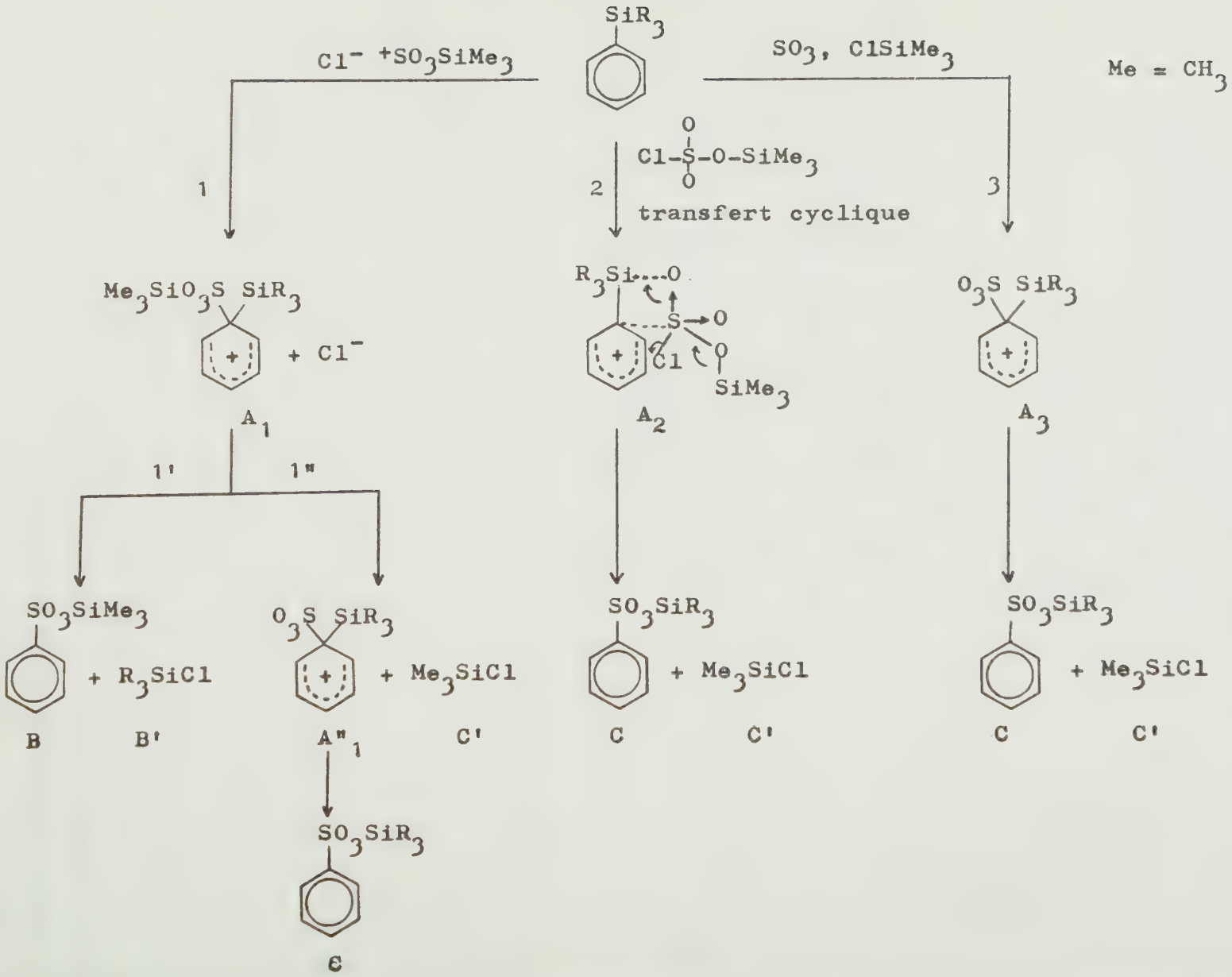
(tableau page suivante).

2° - HYPOTHESES DE MECANISME

a) $ClSO_3Si(CH_3)_3$ sous sa forme ionisée (évolution 1)

Dans le cas où l'agent sulfonant agit sous cette forme,
réaction se ramène à une substitution électrophile, l'agent atta-
nt étant le groupement $^+SO_3Si(CH_3)_3$. Comme dans les réactions de
type, il y a formation d'un intermédiaire A_1 de type complexe σ
peut évoluer de deux manières :

- selon le processus 1' au cours duquel l'anion Cl^- attaquerait le groupement SiR_3 de l'intermédiaire A_1 pour donner le composé sulfonique B ainsi que le chlorosilane R_3SiCl, B'.
- nous pouvons également envisager une attaque par Cl^- du groupement $SiMe_3$ de la fonction sulfonique. Nous aurions ainsi formation de triméthylchlorosilane et du dérivé $A"_1$ (évolution 1") ; ce dernier, à son tour, pouvant donner l'ester sulfonique silicié C.


SiR3
Cl- +SO3SiMe3
SO3, ClSiMe3
Me = CH3
1
2
3
Cl-S-O-SiMe3
transfert cyclique
Me3SiO3S SiR3
+ Cl-
A1
R3Si
SiMe3
A2
O3S SiR3
A3
1'
1"
SO3SiMe3
+ R3SiCl
B
B'
O3S SiR3
+ Me3SiCl
A"1
C'
SO3SiR3
+ Me3SiCl
C
C'
SO3SiR3
+ Me3SiCl
C
C'
SO3SiR3
ε

Toutefois, l'anion Cl^- étant moins nucléophile que le groupement SO_3, puisqu'il est possible d'obtenir les sulfonates siliciés à partir des chlorosilanes, il est peu probable que le groupement silicié soit déplacé par le chlore. Pour cette raison, il semble qu'une évolution de ce type soit peu vraisemblable.

Un mécanisme du type 1' paraît plus satisfaisant, cependant il ne permettrait d'expliquer qu'une partie de nos résultats. En effet, avec le phényltriéthylsilane (R= C_2H_5) nous aurions formation des dérivés B et B'; or nous avons vu que ceux-ci étaient les produits mineurs de la réaction, les composés prépondérants étant dans ce cas le benzènesulfonate de triéthylsilyle : C et le triméthylchlorosilane : C'.

Cependant on pourrait penser que ces derniers sont formés à partir des précédents, au cours d'une réaction d'échange de groupes siliciés représentée par l'équation suivante :

B B' C C'

Nous avons vérifié qu'une telle réaction pouvait avoir lieu dans nos conditions opératoires, mais la proportion d'échange ne dépasse jamais 25 %. On ne peut donc expliquer totalement de cette manière la formation des dérivés C et C'.

b) Transfert électronique concerté (évolution 2)

Pour expliquer la bromation des arylalcoylsilanes, certains auteurs (56) ont suggéré la possibilité d'un transfert électronique concerté. Nous pouvons également faire intervenir un mécanisme de ce type pour expliquer la sulfonation de ces dérivés siliciés.

Nous aurions passage par un intermédiaire cyclique à quatre centres A_2 qui conduirait aux composés C et C'.

Du point de vue expérimental, un tel mécanisme expliquerait la formation prépondérante de ces derniers dérivés , les dérivés B et B' pouvant être formés par échange de groupes siliciés comme nous l'avons vu ci-dessus.

c) Adduit de SO_3 (évolution 3)

Dans le cas où le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit sous la forme SO_3, $ClSi(CH_3)_3$, le mécanisme est vraisemblablement du même type que celui proposé par EABORN pour expliquer la sulfonation des arylsilanes par l'anhydride sulfurique (9).

Le groupement SO_3 de l'adduit attaquerait le carbone portant le groupement silicié pour donner l'ion carbonium A_3 avec élimination du triméthylchlorosilane. Le dérivé intermédiaire se réarrangerait pour donner le benzènesulfonate silicié : C.

Ce mécanisme est également en accord avec nos résultats expérimentaux puisqu'il explique la formation prépondérante des composés C et C', les produits secondaires pouvant provenir de ces derniers par la réaction d'échange déjà envisagée.

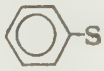
En définitive, il semble que le mécanisme par transfert électronique concerté, ou celui qui fait intervenir le chlorosulfonate de triméthylsilyle sous une forme adduit de SO_3 conviennent mieux pour expliquer nos résultats expérimentaux.

D - PARTIE EXPERIMENTALE

1° - SULFONATION DU PHENYLTRIMETHYLSILANE

a) Mode opératoire

Le mode opératoire étant le même pour toutes les réactions nous donnerons des détails expérimentaux uniquement dans le cas de la sulfonation du phényltriméthylsilane :

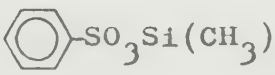
	:	16,5 g	0,1 mole
$ClSO_3Si(CH_3)_3$	:	18,8 g	0,1 mole

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant relié à une colonne desséchante, nous introduisons le phényltriméthylsilane ; à l'aide d'une ampoule à brome, nous ajoutons, goutte à goutte, le chlorosulfonate. La réaction étant exothermique, nous refroidissons le mélange en le maintenant dans de l'eau glacée. L'addition terminée, nous laissons revenir à température ambiante puis nous distillons. Nous recueillons ainsi :

- 10 g de triméthylchlorosilane (Rdt = 95 %)

  E_{760} = 57-58° n_D^{20} = 1,3884

- 22 g de benzènesulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 95 %)



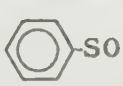
  E_{18} = 155-156° n_D^{20} = 1,4938 d_4^{20} = 1,142

  I.A. calculé = 243 I.A. trouvé = 239

- Analyse :

	S	Si
Calculé %	13,91	12,17
Trouvé %	13,69	12,30

b) <u>Recoupement de structure</u>

	16 g	: 0,1 mole
$(CH_3)_3SiCl$	11 g	: 0,1 mole
Benzène	50 cm^3	

Le mélange est chauffé au reflux du benzène ; après 5 heures, nous n'observons plus qu'une seule phase. La réaction est terminée. Il s'est également dégagé 0,1 mole de gaz chlorhydrique.

(*) : Nous avons utilisé l'acide benzénesulfonique anhydre en éliminant l'eau contenue dans le produit commercial par distillation azéotropique avec du benzène au moyen d'un appareil de DEAN et STARK.

Par distillation, nous obtenons 20 g de benzènesulfonate de triméthylsilyle :

E_{15} = 152-153° n_D^{20} = 1,4937 d_4^{20} = 1,142

I.A. calculé : 243 I.A. trouvé : 251

c) Dérivés d'hydrolyse du benzènesulfonate de triméthylsilyle : I

23 g du dérivé I sont versés dans 50 cm^3 d'eau. Nous observons une réaction exothermique et la formation de deux phases liquides.

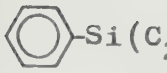
La phase supérieure est constituée par l'hexaméthyldisiloxane : 7,8 g (Rdt = 96 %). La couche inférieure est une solution aqueuse d'acide benzènesulfonique.

Par neutralisation de cette dernière au carbonate de sodium puis évaporation de l'eau, nous obtenons le benzènesulfonate de sodium : 17 g (Rdt = 94 %).

° Sel de S-benzylthiouronium : 2 g de benzènesulfonate de sodium en solution dans l'eau sont versés dans 3,5 g de chlorhydrate de S-benzylthiouronium, en solution dans 30 cm^3 d'eau ; il se forme un abondant précipité. Ce dernier est lavé à l'eau puis recristallisé dans un mélange d'eau et d'alcool. Nous obtenons ainsi le benzènesulfonate de S-benzylthiouronium : F = 148-149° ; F.litt = 148°.

° Benzènesulfonamide : ce dérivé est obtenu par action de l'ammoniaque sur le chlorure de sulfonyle, lui-même obtenu par action du sel de sodium ci-dessus sur le pentachlorure de phosphore. Le benzènesulfonamide après recristallisation dans un mélange eau/alcool a pour point de fusion : 152-153° ; F. litt. = 153°.

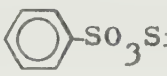
2° - PHENYLTRIETHYLSILANE

 -$Si(C_2H_5)_3$: 19,2 g 0,1 mole

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: 18,9 g 0,1 mole

Par distillation nous isolons :

- 7,5 g de triméthylchlorosilane (Rdt = 69 %)
- 3,8 g de triéthylchlorosilane (Rdt = 26 %)
- 6,2 g de benzènesulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 27 %)
- 18,5 g de benzènesulfonate de triéthylsilyle (Rdt = 68 %)

 -$SO_3Si(C_2H_5)_3$ II

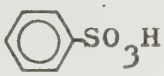
E_{18} = 189 n_D^{20} = 1,4998 d_4^{20} = 1,096

I.A. calculé : 205 I.A. trouvé : 201

- Analyse :

	S	Si
Calculé %	11,76	10,29
Trouvé %	11,53	10,40

a) recoupement de structure

 -SO_3H : 16 g 0,1 mole

$(C_2H_5)_3SiH$: 18 g 0,11 mole

Benzène : 50 cm^3

Le mélange initialement hétérogène est chauffé au reflux du benzène. Après 3 heures nous n'observons plus qu'une seule phase. En même temps, nous recueillons 2,1 litres d'hydrogène.

Par distillation, nous isolons 25 g de benzènesulfonate de triéthylsilyle : (Rdt = 90 %).

E_{18} = 189-190° n_D^{20} = 1,4939 d_4^{20} = 1,096

I.A. calculé : 205 I.A. trouvé : 207

Par hydrolyse de II suivie d'une neutralisation de l'acide benzènesulfonique formé, nous avons préparé suivant la méthode indiquée précédemment le benzènesulfonate de S-benzyl-thiouronium, F = 148-149° et le benzènesulfonamide, F = 153°.

3° - AUTRES PHENYLALCOYLSILANES

Le mode opératoire, le processus d'identification des dérivés formés sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

Nous avons reporté dans les tableaux suivants les caractéristiques de ces diverses réactions et des composés sulfoniques siliciés obtenus.

Dans les tableaux 4 et 5 nous avons rassemblé les bilans réactionnels et les dérivés d'hydrolyse des sulfonates siliciés obtenus par sulfonation du diphényldiméthylsilane et triphénylméthylsilane et les constantes physiques de ces esters sulfoniques.

Le tableau 6 résume les caractéristiques des réactions de sulfonation des phényltrialcoylsilanes substitués. Nous précisons également la nature des produits d'hydrolyse et les dérivés cristallisés des acides sulfoniques substitués.

Enfin, dans le tableau 7, nous donnons les constantes physiques et les analyses de ces sulfonates siliciés.

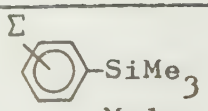
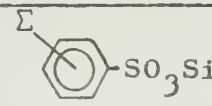
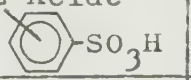
TABLEAU 4

Arylalcoylsilane Mole	$ClSO_3SiMe_3$ Mole	Me_3SiCl Rdt %	Dérivé sulfonique silicié Rdt	Produits d'hydrolyse
ϕ_2SiMe_2 0,05	0,05	80	$\phi SO_3Si(\phi)(Me)(Me)$ 78 %	ϕSO_3H $\phi Si(Me)_2OH$
ϕ_2SiMe_2 0,05	0,1	78	$(\phi SO_3)_2SiMe_2$ 75 %	ϕSO_3H $(Me_2SiO)_n$
ϕ_3SiMe 0,07	0,07	87	$\phi SO_3Si(\phi)(\phi)(Me)$ 80 %	ϕSO_3H $\phi_2Si(Me)OH$

TABLEAU 5

Sulfonate silicié	E°/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}	I.A.		Analyse			
						S		Si	
				Calc.	Tr.	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%
$\phi SO_3Si(\phi)(Me)(Me)$	E_2=169 171	1,5430	1,191	191	189	10,96	10,62	9,58	9,72
$(\phi SO_3)_2SiMe_2$	E_1=218 220	1,5230*	1,302*	301	297	8,60	8,41	7,54	7,72
$\phi SO_3Si(\phi)(\phi)(Me)$	E_2=220 222	1,5795*	1,224*	158	161	9,03	9,28	7,90	8,07

TABLEAU 6

 Mole	$ClSO_3SiMe_3$ Mole	Me_3SiCl Rdt	 Rdt %	Dérivés d'hydrolyse			
				Siloxane		Sel de S-benzyl-thiouronium	Sulfonamide
Me(3) 0,1	0,1	83 %	Me(3) 90	Me_6Si_2O	Me(3)		F = 108° 110°
Me(4) 0,1	0,1	85 %	Me(4) 92	"	Me(4)	F = 182°	F = 137°
$Me_3SiO(4)$ 0,1	0,1	83 %	$Me_3SiO(4)$ 83	"	OH(4)	F = 171° 172°	
$Me_3SiO(2)$ 0,1	0,1	80 %	$Me_3SiO(2)$ 80	"	OH(3)	F = 119°	
$Me_3SiO(3)$ 0,1	0,1	80 %	$Me_3SiO(3)$ 80	"	OH(2)	F = 154°	
$Me_3Si(4)$ 0,1	0,1	85 %	$Me_3Si(4)$ 85	"	$Me_3Si(4)$		F = 115° 116°
$Me_3SiO_3S(4)$ 0,1	0,1	82 %	$Me_3SiO_3S(4)$ 80	"	$SO_3H(4)$		F = 288°

Me = CH_3

TABLEAU 7

Σ SO_3SiMe_3 Σ	E°/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}	I.A.		Analyse			
				Calc.	Tr.	S		Si	
						Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%
Me(3)	E_{30} = 179 180	1,4962	1,114	229	225	13,11	13,33	11,46	11,63
Me(4)	E_{16} = 163 164	1,4960	1,125	229	231	13,11	13,27	11,46	11,67
Me_3SiO (2)	E_2 = 161 163	1,4872	1,118	177	180	10,06	9,83	17,61	17,95
Me_3SiO (3)	E_1 = 147 149	1,4862	1,128	177	181	10,06	9,91	17,61	17,42
Me_3SiO (4)	E_2 = 163 164	1,4870	1,101	177	175	10,6	10,22	17,61	17,90
Me_3Si (4)	E_1 = 140 142	F = 83°		185	180	10,59	10,73	18,54	18,82
Me_3SiO_3S (4)	E_1 = 200 202	F = 120° 122°		293	291	16,73	16,32	14,63	14,85

CHAPITRE III

SULFONATION DES ARYLALCOYLSILANES PAR LES ADDUITS DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE

Sous ce terme, on désigne les dérivés d'addition de SO_3 avec des composés dont l'un des atomes comporte un doublet libre, en particulier certains éther-oxydes : dioxanne, 1-2 dichlorotétraméthyléther ou leurs homologues soufrés : dithianne ; les amides substitués ou non ; les amines tertiaires : pyridine, triéthylamine, etc...

Ces composés sont utilisés comme agents de sulfonation de dérivés fonctionnels ; leur réactivité est, dans l'ordre :"éther, SO_3" $\rangle$ "amide, SO_3" $\rangle$ "amine tertiaire, SO_3". Ils sont en général moins réactifs que les agents de sulfonation classiques : SO_3, oléum ou $ClSO_3H$ qui permettent la sulfonation du benzène alors que cette réaction est beaucoup plus lente avec le "dioxanne,SO_3" et pratiquement nulle avec les autres types d'adduits.

Nous avons vu que la scission de la liaison Ar-Si par l'anhydride sulfurique ou le chlorosulfonate de triméthylsilyle était beaucoup plus facile que celle de la liaison C-H du noyau benzénique, aussi on pouvait se demander si ces adduits de SO_3 permettraient cette réaction.

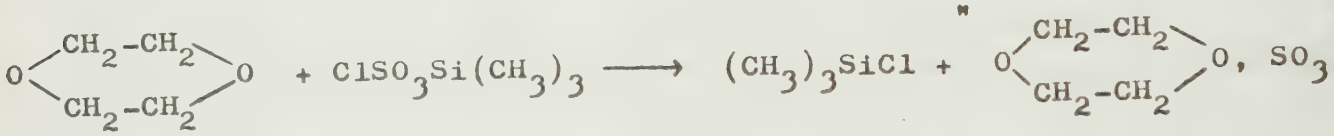
A - PREPARATION DES ADDUITS DE SO_3

Nous avons utilisé trois de ces dérivés : le "dioxanne, SO_3", le "N-N diéthylacétamide, SO_3" et la "pyridine, SO_3".

1° - "DIOXANNE, SO_3"

Ce composé a été initialement obtenu par SUTER, EVANS et KIEFFER (12), en faisant réagir l'anhydride sulfurique ou l'acide chlorosulfonique avec le dioxanne en solution dans le chlorure de méthylène ou le dichloro-1,2 éthane.

Pour notre part, nous le préparons par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur le dioxanne :

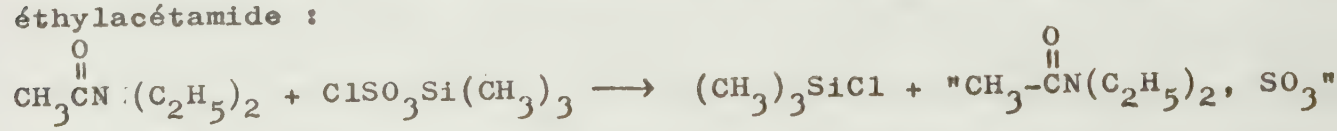


Le "dioxanne, SO_3" se présente sous la forme d'un solide blanc (F : 65°), très hygroscopique, instable à la chaleur, soluble dans divers solvants organiques : CH_2Cl_2, THF, éther. Nous l'utilisons tel quel ou en solution dans un de ces solvants.

2° - "N-N-DIETHYLACETAMIDE, SO_3"

Les complexes "amides, SO_3" s'obtiennent en général par action des amides substitués ou non sur SO_3 ou $ClSO_3H$ (13).

Nous avons préparé le "N-N diéthylacétamide, SO_3" en faisant réagir le chlorosulfonate de triméthylsilyle sur le N-N diéthylacétamide :



Il se présente sous la forme d'une huile brune, très hygroscopique, instable à la chaleur, insoluble dans les solvants organiques. Nous l'utilisons généralement en suspension dans le cyclohexane.

3° - "PYRIDINE, SO_3"

Ce dérivé se prépare comme les précédents par action de SO_3 ou $ClSO_3H$ sur la pyridine en solution dans le chloroforme (14).

Nous l'avons également préparé à partir du chlorosulfonate de triméthylsilyle :

La "pyridine, SO_3" est un solide blanc, F = 170°, moins hygroscopique que les précédents.

On peut remarquer que le fait d'obtenir ces dérivés d'addition de SO_3 à partir de $ClSO_3Si(CH_3)_3$, avec élimination de chlorosilane, pourrait être un argument en faveur de la structure adduit que nous avons proposée pour ce dernier, tout au moins lorsqu'il se trouve en présence de réactifs (voir p. 53).

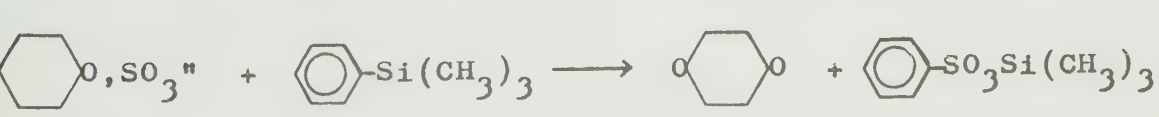
B - SULFONATION PAR LES COMPLEXES DE SO_3

1° - PHENYLTRIMETHYLSILANE

Nous avons fait réagir le phényltriméthylsilane successivement avec les trois composés décrits précédemment.

a) "Dioxanne, SO_3"

Une réaction a lieu à température ambiante ; nous obtenons du benzènesulfonate de triméthylsilyle et du dioxanne :



La réaction est donc du même type que celle qui a lieu avec l'anhydride sulfurique ou le chlorosulfonate de triméthylsilyle.

b) "Amide, SO_3"

Avec ce composé nous observons une réaction analogue conduisant au benzènesulfonate de triméthylsilyle.

c) "Pyridine, SO_3"

Ce composé ne réagit pas avec le phényltriméthylsilane même par chauffage pendant plusieurs heures à 140-150°.

Le "dioxanne, SO_3" ou "l'amide, SO_3" plus réactifs que la "pyridine, SO_3" permettent donc la sulfonation des arylsilanes par insertion de SO_3 au niveau de la liaison Ar-Si.

2° - ARYLALCOYLSILANES SUBSTITUES

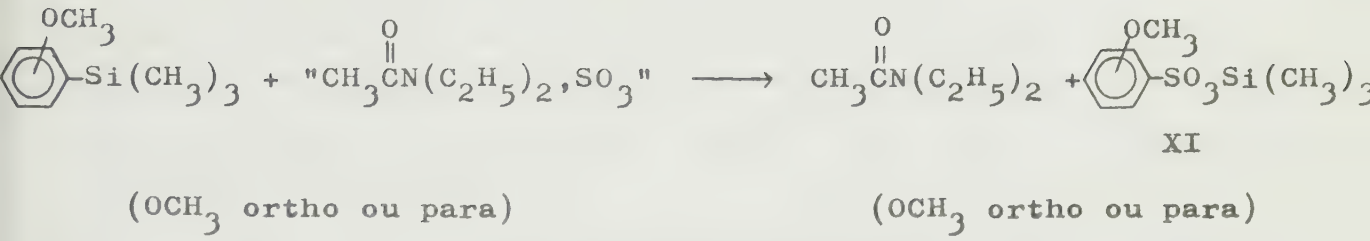
Les réactions de ces composés avec les adduits de SO_3 peuvent être envisagées sous un double aspect :

- permettre la synthèse d'arylsulfonates siliciés dont le substituant est un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle.
- nous fournir quelques renseignements sur la réactivité des divers agents de sulfonation utilisés jusqu'ici, vis-à-vis de la liaison Ar-Si.

a) Sulfonation d'arylalcoylsilanes fonctionnels

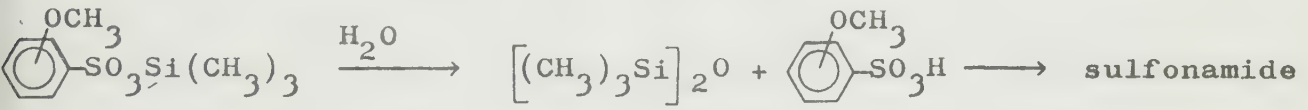
Nous avions constaté que $ClSO_3Si(CH_3)_3$ réagissait avec les éthers-oxydes selon une réaction complexe. Afin d'éviter cette dernière lors de la sulfonation des dérivés siliciés des méthoxybenzènes, nous avons utilisé le "N-N diéthylacétamide, SO_3".

A partir de l'ortho et du para méthoxybenzènetriméthylsilane, nous obtenons respectivment l'ortho et le para méthoxybenzènesulfonate de triméthylsilyle :



(OCH$_3$ ortho ou para) (OCH$_3$ ortho ou para)

Ces deux composés ont été identifiés par leurs produits d'hydrolyse : acides ortho et para méthoxybenzènesulfoniques eux-mêmes caractérisés par leurs sulfonamides.



Selon cette méthode de sulfonation, nous synthétisons d'une manière univoque les dérivés d'un acide méthoxybenzènesulfonique de structure bien déterminée, à l'exclusion des autres isomères. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de l'acide ortho, dont la préparation est difficile par d'autres voies.

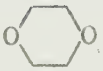
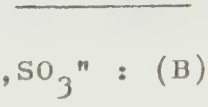
b) <u>Etude comparative de la sulfonation des arylalcoylsilanes par divers agents de sulfonation</u>

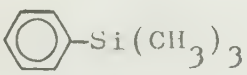
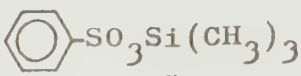
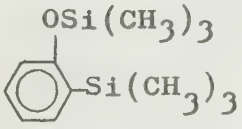
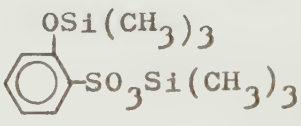
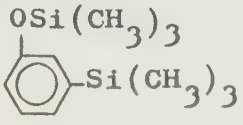
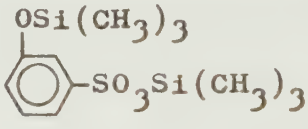
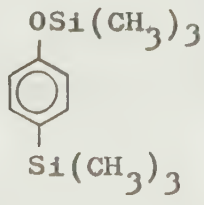
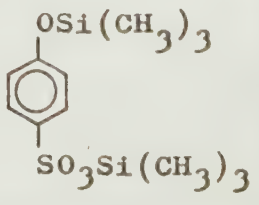
Disposant de trois agents de sulfonation, il nous a paru intéressant de comparer leur réactivité en ce qui concerne la scission de la liaison Ar-Si.

Cette étude, simple, sera basée sur l'examen des rendements en esters sulfoniques siliciés. Les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

TABLEAU 8

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: (A) ; "  " : (B) ; "  " : (C).

Arylalcoylsilane	Agent de sulfonation	Ester sulfonique silicié	Rdt %
	(A)		95
"	(B)	"	90
"	(C)	"	78
	(A)		80
"	(B)	"	77
"	(C)	"	72
	(A)		80
"	(B)	"	70
"	(C)	"	66
	(A) (B) (C)		83 80 75

On peut remarquer d'une part que les rendements en dérivés sulfoniques siliciés sont en général très élevés, d'autre part qu'ils sont à peu près équivalents. Notons toutefois une

diminution dans l'ordre $ClSO_3Si(CH_3)_3$ > "dioxanne, SO_3" > "amide,SO_3" ceci est d'ailleurs en accord avec d'autres résultats concernant d'autres réactions de sulfonation par ces composés.

C - DISCUSSION ET MECANISME

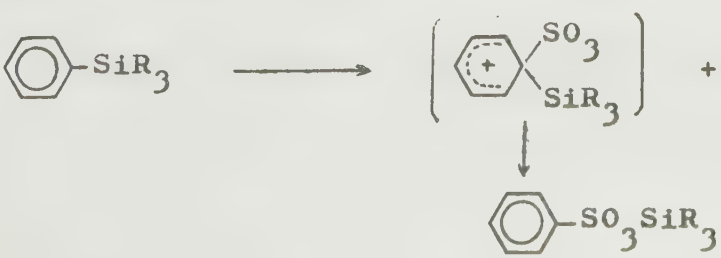
La sulfonation des arylalcoylsilanes par insetion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de la liaison Ar-Si peut être réalisée par les agents de sulfonation énergique : SO_3, $ClSO_3Si(CH_3)_3$ mais également par les complexes de SO_3 généralement moins réactifs.

Ces derniers peuvent être utilisés préférentiellement aux précédents dans le cas de dérivés fonctionnels (cas des dérivés de l'anisole).

La réactivité de ces différents agents sulfonants vis-à-vis de la scission Ar-Si est dans l'ordre $SO_3 \simeq ClSO_3Si(CH_3)_3$ > "dioxanne, SO_3" > "amide, SO_3" >> "pyridine, SO_3". Cette séquence peut se justifier par le fait qu'il est possible d'obtenir l'un de ces dérivés à partir du précédent par formation d'une liaison SO_3-Hétéroatome de plus en plus stable.

Le mécanisme de la sulfonation par ces adduits de SO_3 est vraisemblablement du même type que celui que nous avons proposé pour expliquer l'action de $ClSO_3Si(CH_3)_3$ dans l'hypothèse où il intervenait sous forme d'un complexe d'addition (voir p. 55).

On peut envisager tout d'abord la formation d'un ion carbonium intermédiaire par attaque du groupement électrophile SO_3 de l'adduit sur le carbone portant le groupement silicié, avec libération de la molécule complexante, puis l'intermédiaire se réarrangerait pour donner le composé stable qui est l'ester sulfonique silicié.



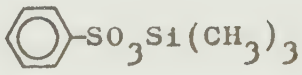
D - PARTIE EXPERIMENTALE

1° - SULFONATION DU PHENYLTRIMETHYLSILANE PAR LE "DIOXANNE, SO_3" ET LE "N-N-DIETHYLACETAMIDE, SO_3"

Le mode opératoire est le même lorsqu'on utilise l'un ou l'autre de ces composés.

Nous préparons tout d'abord le dérivé d'addition de SO_3 selon la méthode indiquée précédemment, puis nous ajoutons une quantité équimoléculaire de phényltriméthylsilane. Par chauffage à 50°, on observe une vive effervescence, il est alors nécessaire de refroidir le mélange réactionnel. La réaction est terminée au bout de 10 minutes.

Par distillation, nous recueillons tout d'abord le dioxanne ou le N,N-diéthylacétamide selon le complexe d'addition utilisé; puis du benzènesulfonate de triméthylsilyle avec des rendements respectifs de 90 et 78 % :



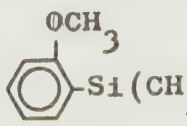
E_{18} = 155-156° $\quad n_D^{20}$ = 1,4938 $\quad d_4^{20}$ = 1,142

I.A. calculé : 243 $\quad$ I.A. trouvé : 240^a / 242^b

(a : à partir du "dioxanne, SO_3")
(b : à partir de "l'amide, SO_3").

2° - SULFONATION DES METHOXYBENZENETRIMETHYLSILANES PAR LE "N-N DIETHYLACETAMIDE, SO_3"

a) Dérivé ortho

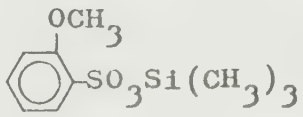


: 18,5 g (0,1 mole)

"$CH_3CN(C_2H_5)_2,SO_3$" : 20 g (0,1 mole)

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Par distillation, nous isolons :

- 10 g de diéthylacétamide (Rdt = 95 %) E_{760} = 183-186°
- 16 g de méthoxy-2 benzènesulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 60 %).



E_2 = 157-159° n_D^{20} = 1,5088 d_4^{20} = 1,186

I.A. calculé : 215 I.A. trouvé : 210

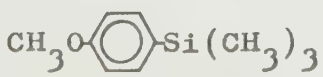
Analyse :

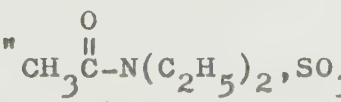
	S	Si
Calculé %	12,30	10,76
Trouvé %	12,16	10,90

Caractérisation :

Selon la méthode déjà indiquée, nous avons hydrolysé le dérivé silicié ci-dessus ; l'acide méthoxy-2 benzène sulfonique ainsi obtenu a été identifié par son chlorure de sulfonyle F = 54-55° et son sulfonamide : F = 165°.

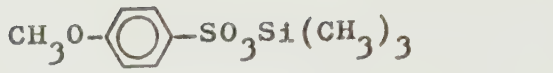
b) Dérivé para

 : 18,5 g 0,1 mole

 : 20 g 0,1 mole

Suivant le même mode opératoire nous obtenons : 10,2 g de N-N diéthylacétamide (Rdt = 96 %).

- 21,5 g de méthoxy-4-benzènesulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 83 %) :



E_1 = 151-152° n_D^{20} = 1,5062 d_4^{20} = 1,165

I.A. calculé : 215 I.A. trouvé : 211

Analyse :	S	Si
Calculé %	12,30	10,76
Trouvé %	12,08	10,96

Caractérisation :

Par hydrolyse, nous obtenons l'acide méthoxy-4 benzènesulfonique que nous avons caractérisé par son chlorure de sulfonyle, F = 40-41° et son sulfonamide : F = 112-14°.

3° - SULFONATION DES TRIMETHYLSILOXYBENZENETRIMETHYLSILANES

Pour étudier la sulfonation de ces dérivés respectivement par le"dioxanne, SO_3" et "l'amide, SO_3", nous avons opéré dans les mêmes conditions expérimentales. Les rendements en composés sulfoniques et les caractéristiques physicochimiques de ces derniers ont été donnés précédemment (p. 65).

CHAPITRE IV

SPECTROMETRIE INFRAROUGE DES ARYLSULFONATES TRIMETHYLSILICIES

Nos recherches nous ayant amenés à synthétiser un nombre relativement important d'arylsulfonates siliciés, il nous a paru intéressant d'en donner les principales caractéristiques spectrales infrarouges.

La région spectrale considérée est comprise entre 4000 et 650 cm^{-1} ; les spectres sont effectués soit en film entre deux plaques de NaCl, soit en solution dans divers solvants : CS_2, CCl_4, $HCBr_3$, etc...

Lorsqu'on considère la molécule $ArSO_3Si(CH_3)_3$, on doit s'attendre à trois groupes de vibrations qui correspondent respectivement au groupement $(CH_3)_3Si$, à la fonction sulfonique, enfin au substrat aromatique.

Notre étude sera basée sur l'examen des bandes correspondantes à ces trois groupements.

A - VIBRATIONS DES GROUPEMENTS SILICIES

De nombreuses études (69), (70) ont montré que les vibrations du groupement $Si(CH_3)_3$, dans la région spectrale considérée, se traduisaient par trois bandes d'absorption intense.

L'une vers 1245-1250 cm^{-1} qui a été attribuée à la vibration δCH_3. Une bande très intense vers 840-845 cm^{-1} qui est un $r(CH_3)$. Enfin à 760 cm^{-1} une bande moins intense correspondant à un "rocking" de CH_3.

Les spectres des composés sulfoniques triméthylsiliciés étudiés présentent ces trois bandes, aux fréquences indiquées dans le tableau 8.

TABLEAU 8

	δCH_3 cm^{-1}	rCH_3 cm^{-1}	$rSi(CH_3)_3$ cm^{-1}
H	1255	850	760
CH_3 (4)	1255	850	761
$(CH_3)_3SiO$ (2)	1258	848	760
$(CH_3)_3SiO$ (3)	1255	845	760
CH_3O (2)	1255	847	762
CH_3O (4)	1255	846	760

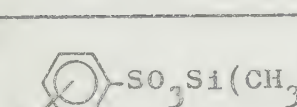
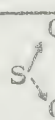
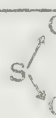
B - VIBRATIONS DU GROUPEMENT SULFONIQUE

Le vibrateur dans les esters sulfoniques et les chlorures de sulfonyle donne deux bandes d'absorption intense. Selon FREEMAN (71) la bande à 1380-1347 cm^{-1} correspondrait à la vibration antisymétrique ν_A et la bande à 1193-1182 cm^{-1} à la vibration symétrique ν_S. Des travaux plus complets (69) ont montré que le domaine de fréquence de ces deux vibrations était plus large : ν_A de 1372 à 1335 cm^{-1} et ν_S de 1195 à 1178 cm^{-1}.

Dans les spectres des arylsulfonates siliciés nous retrouvons ces deux bandes dans les régions indiquées par les auteurs. On constate également que la bande qui absorbe vers 1350 cm^{-1} (ν_A) est déplacée vers les basses fréquences, par addition d'un solvant donneur de protons tel que le bromoforme.

Dans le tableau suivant, nous avons rapporté les fréquences d'absorption observés pour divers arylsulfonates triméthylsiliciés :

TABLEAU 9

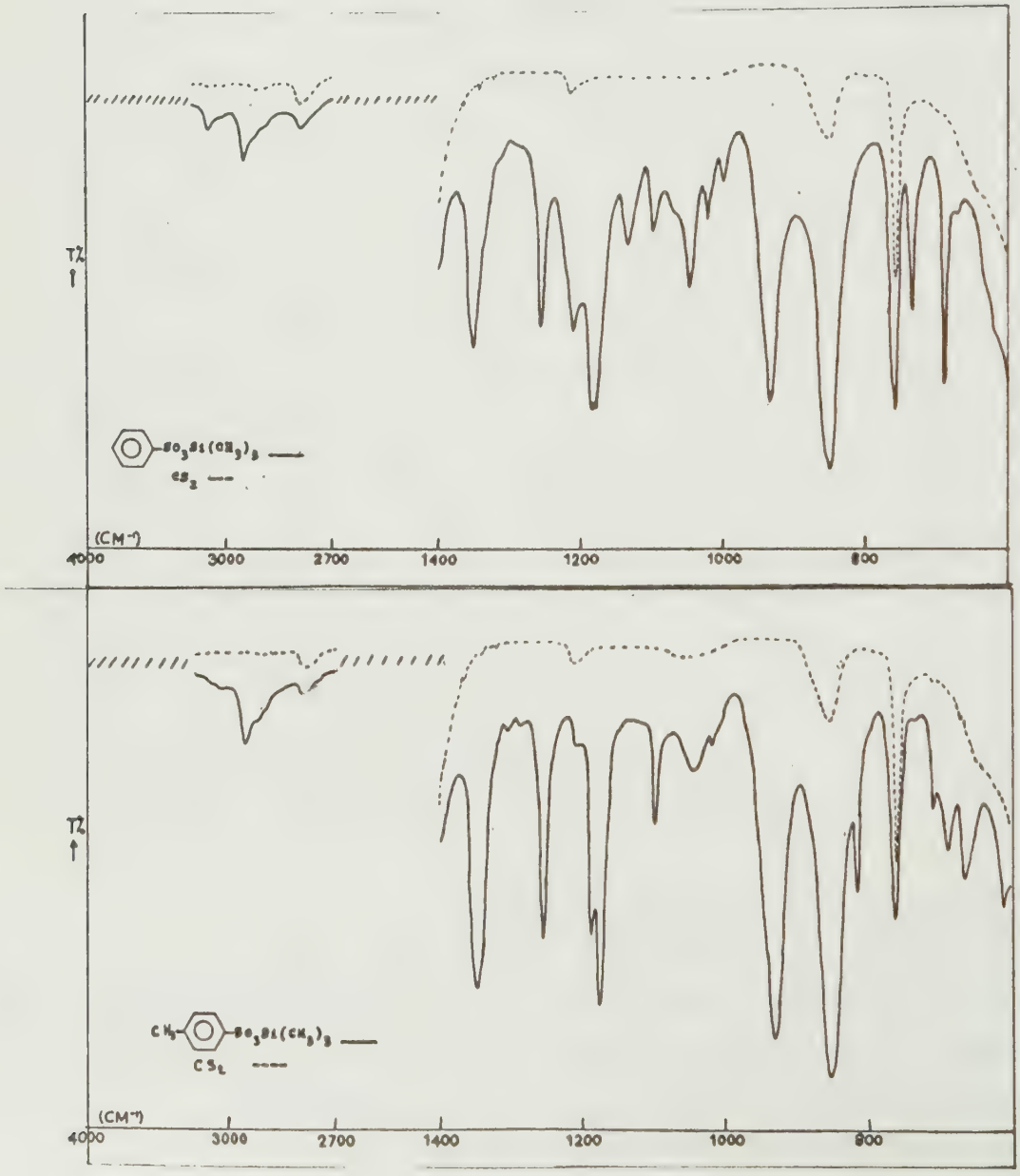
 Σ	ν_A  cm^{-1}		ν_S  cm^{-1}	
Σ	CS_2	$HCBr_3$	CS_2	$HCBr_3$
H	1350	1330	1185 1175	1186 1175
CH_3 (4)	1349	1335	1186 1175	1186 1175
$(CH_3)_3SiO$ (2)	1345	1332	1183	1180
$(CH_3)_3SiO$ (3)	1350	1340	1188 1178	1190 1180
$(CH_3)_3SiO$ (4)	1350	1335	1188 1168	1186 1168

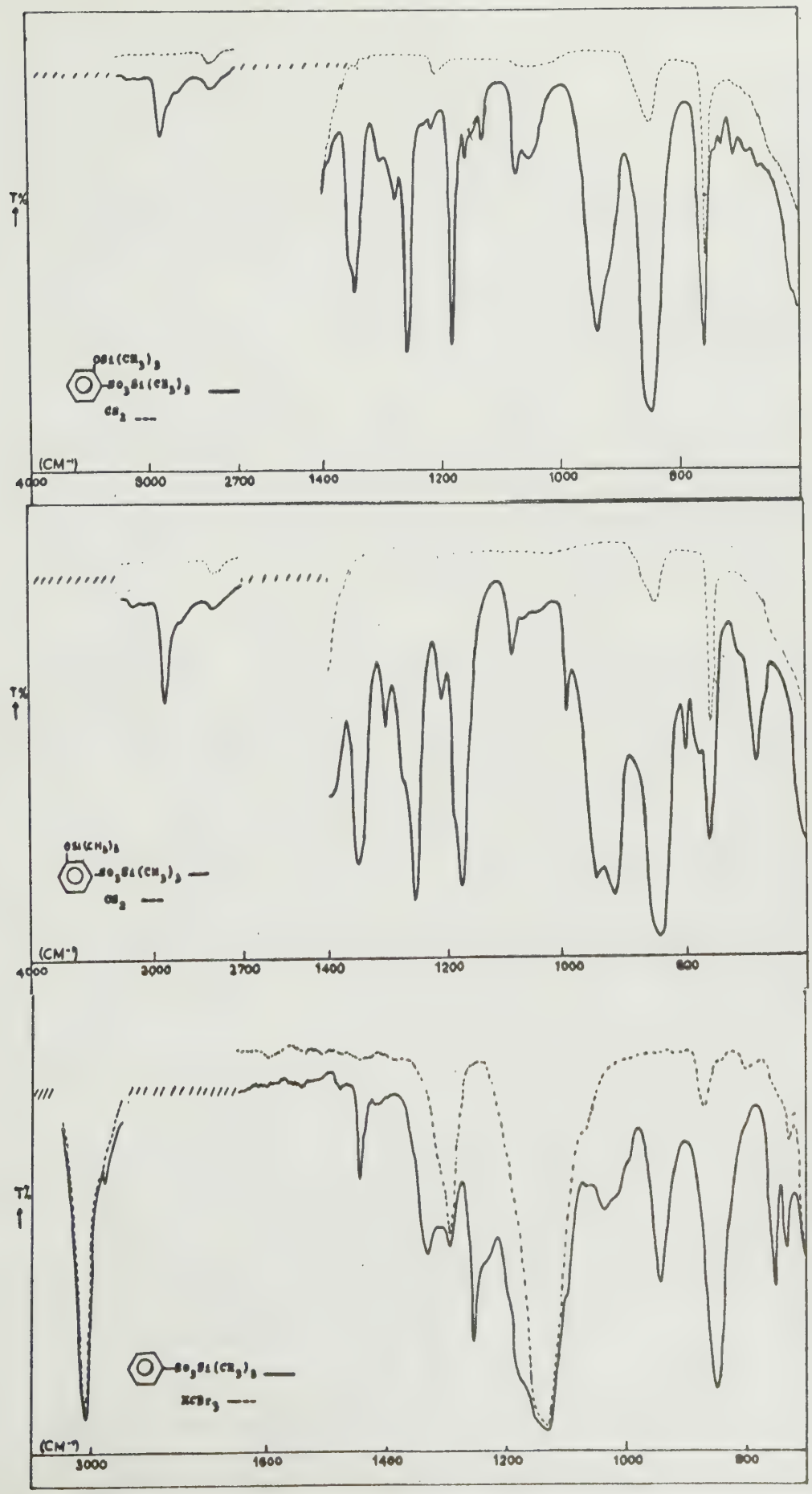
C - VIBRATIONS DU SUBSTRAT AROMATIQUE

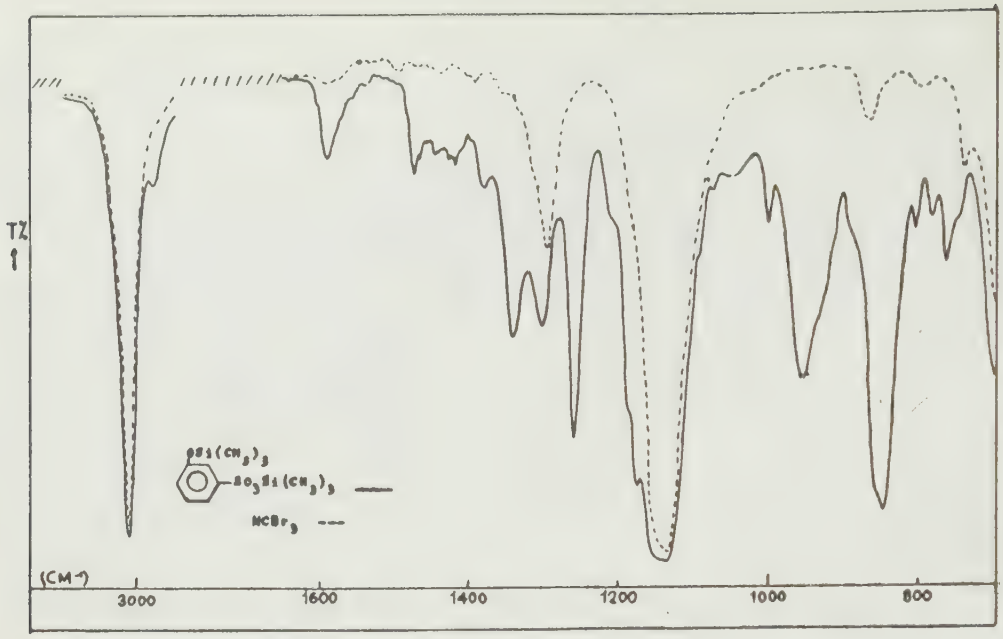
Nous notons également les bandes caractéristiques du groupement aromatique ; nous avons simplement relevé les valeurs de la vibration Ar-H (région de 3050 cm^{-1}) et la vibration ν C=C du squelette benzéniques (région de 1600 cm^{-1}).

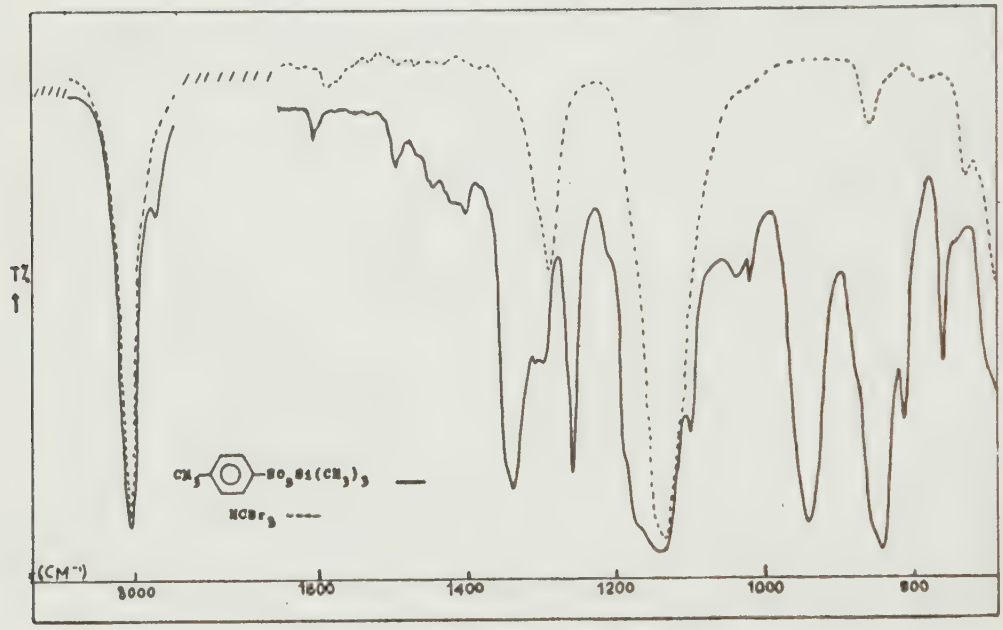
TABLEAU 10

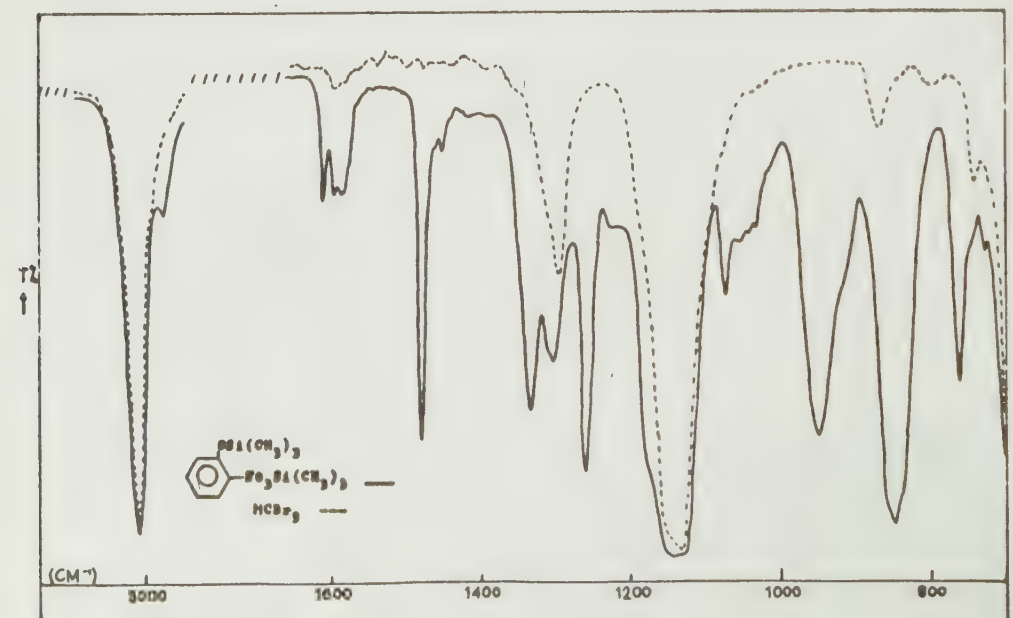
Σ	H	CH_3 (4)	$(CH_3)_3Si$O (2)	$(CH_3)_3Si$O (3)	$(CH_3)_3Si$O
C-H cm^{-1}	3060	3040	3040	3060	3058
cm^{-1}	1590	1598	1595	1590	1590




T%
(CM⁻¹)
4000
3000
2700
1400
1200
1000
800
CS₂
T%
(CM⁻¹)
4000
3000
2700
1400
1200
1000
800
CS₂
T%
(CM⁻¹)
3000
1600
1400
1200
1000
800
XCBr₃


T%
(CM⁻¹)
3000
1600
1400
1200
1000
800


T%
(CM⁻¹)
3000
1600
1400
1200
1000
800


T%
(CM⁻¹)
3000
1600
1400
1200
1000
800

RESUME ET CONCLUSION

La scission de la liaison Ar-Si des arylalcoylsilanes a lieu facilement sous l'action de divers agents de sulfonation : $ClSO_3Si(CH_3)_3$, "dioxanne, SO_3", "amide, SO_3".

Cette scission est toujours univoque ; les liaisons C-H du noyau ne sont pas rompues même lorsqu'elles sont activées par certains substituants.

La scission aryl-silicium intervient également d'une manière préférentielle dans le cas de dérivés portant des groupements fonctionnels qui, en l'absence de la liaison Ar-Si, réagissent sur les agents de sulfonation utilisés (dérivés alcoxylés, méthoxylés).

Cette réaction de désilylation est en fait une sulfonation du noyau qui conduit à des esters siliciés arylsulfoniques avec de bons rendements, qui correspondent pour la plupart aux dérivés d'insertion d'un groupement SO_3 au niveau de la liaison Ar-Si.

Ces réactions de sulfonation constituent un bon moyen d'accès aux arylsulfonates siliciés, donc aux acides sulfoniques correspondants obtenus facilement par hydrolyse des esters siliciés. Dans le cas de dérivés comportant des substituants sur le noyau aromatique, la position du groupement sulfonique est fixée par celle du silicium ; il est donc possible d'obtenir facilement par cette méthode des acides arylsulfoniques substitués de structure parfaitement connue, non souillés par d'autres isomères.

Pour expliquer la formation des esters sulfoniques siliciés nous avons proposé plusieurs mécanismes, basés sur les formes réactives de l'agent de sulfonation. Nous avons retenu entre autre, les hypothèses faisant appel à un transfert électronique concerté ou un mécanisme qui ferait intervenir le chlorosulfonate de triméthylsilyle sous une forme d'adduit de SO_3.

Enfin, nous avons étudié les spectres infrarouges de quelques arylsulfonates siliciés.

TROISIEME PARTIE

SULFONATION DES ALCENYLSILANES

INTRODUCTION

La scission de la liaison carbone éthylénique-silicium des alcénylsilanes par les réactifs électrophiles, quoique moins facile que celle de la liaison Ar-Si, peut être également réalisée. Cependant la désilylation est souvent concurrencée par des réactions d'addition à la double liaison.

Suivant la nature de l'agent électrophile et les conditions opératoires, on observe l'une ou l'autre de ces deux réactions.

Les réactifs énergiques conduisent en général à la scission de la liaison C(vinylique)-Si. Ainsi l'acide sulfurique concentré réagit sur divers vinyltrialcoylsilanes pour donner le carbure éthylénique et le sulfate de bis(trialcoylsilyle) (72) :

$$2\ CH_2{=}CHSi(CH_3)_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,CH_2{=}CH_2 + SO_4\left[Si(CH_3)_3\right]_2$$

Les halogènes ou les hydracides halogénés donnent plus fréquemment des réactions d'addition (73, 74, 75, 76) :

$$CH_2{=}CHSi(CH_3)_3 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CHBrSi(CH_3)_3$$

$$(CH_3)_2C{=}CHSi(CH_3)_3 + HBr \longrightarrow Br(CH_3)_2C{-}CH_2Si(CH_3)_3$$

Même en présence de chlorure d'aluminium, le trichlorosilyléthylène additionne le gaz chlorhydrique sans rupture de la liaison carbone-silicium (77).

Toutefois cette scission par les halogénés peut être observée avec certains vinylsilanes. Ainsi dans le bis(triméthylsilyl-1,1)éthylène, une des liaisons C-Si est scindée par le brome même à basse température (78).

$$\left[(CH_3)_3Si\right]_2C{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{-\ 60°} (CH_3)_3SiCBr{=}CH_2 + (CH_3)_3SiBr$$

Dans ce cas, la bromodésilylation n'exclut pas cependant la possibilité d'une réaction d'addition initiale : en effet on peut penser que l'addition de Br^+ conduit à l'intermédiaire suivant :

$$\left(((CH_3)_3Si)_2\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}\text{-}\overset{+}{C}H_2\right)$$

Dans ce dernier la charge positive peut être suffisamment importante au niveau de l'une des deux liaisons Si-C pour permettre une attaque par Br^-. De même, on peut penser que l'effet stérique serait également favorable à l'expulsion d'un groupement $Si(CH_3)_3$.

La désilylation dans les allyltrialcoylsilanes est généralement plus facile que dans les dérivés vinyliques. Elle a lieu sous l'action des agents électrophiles énergiques tels que l'acide sulfurique (79) ou l'acide chlorhydrique (80) ; on l'observe également avec le brome (79), (81).

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2Si(CH_3)_3 + Br_2 \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH_2Br + (CH_3)_3SiBr$$

Cependant avec le gaz chlorhydrique, à basse température, ou avec le chlore, on observe une réaction d'addition à la double liaison (82) :

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2Si(CH_3)_3 + HCl \longrightarrow CH_3CHCl\text{-}CH_2Si(CH_3)_3$$

Il est d'ailleurs vraisemblable que dans le cas du brome la réaction de scission est précédée par une addition. Il se formerait dans un premier stade un dérivé silicié comportant

un atome de brome en β du silicium ; par β-élimination, il y aurait alors formation du bromosilane.

Lors de l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle, sur les alcénylsilanes, nous pouvions nous attendre à une scission de la liaison C-Si, par analogie avec les résultats obtenus dans le cas des arylalcoylsilanes. Mais a priori, on ne pouvait rejeter la possibilité de réactions d'addition.

Nous étudierons successivement la sulfonation de quelques vinylalcoylsilanes et de l'allyltriméthylsilane.

CHAPITRE I

SULFONATION DES VINYLALCOYLSILANES

La sulfonation par insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium avait pu être réalisée dans le cas des arylalcoylsilanes en utilisant comme agent de sulfonation l'anhydride sulfurique. Avec les vinylsilanes, la sulfodésilylation par cet agent n'avait pas été signalée. Nous avons entrepris l'étude de cette réaction avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle, réactif plus doux que le précédent.

A - RESULTATS

1° - VINYLTRIMETHYLSILANE

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit sur le vinyltriméthylsilane à température ambiante pour donner essentiellement du triméthylchlorosilane et du vinylsulfonate de triméthylsilyle suivant l'équation :

$$CH_2{=}CHSi(CH_3)_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3SiCl + CH_2{=}CHSO_3Si(CH_3)_3$$

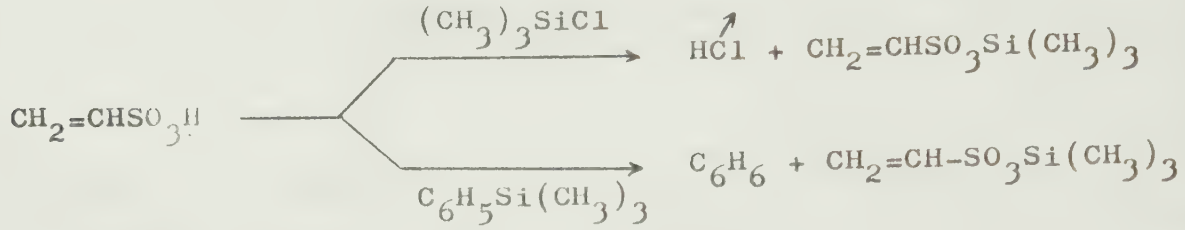
XII

Nous observons une réaction d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de la liaison vinyl-silicium, du même type que celle qui a lieu lors de la sulfonation des arylsilanes.

Pour identifier le dérivé vinylique sulfonique, nous avons fait appel à des méthodes chimiques et physicochimiques.

a) Recoupement de structure

Nous avons synthétisé le vinylsulfonate de triméthylsilyle par silylation de l'acide vinylsulfonique.

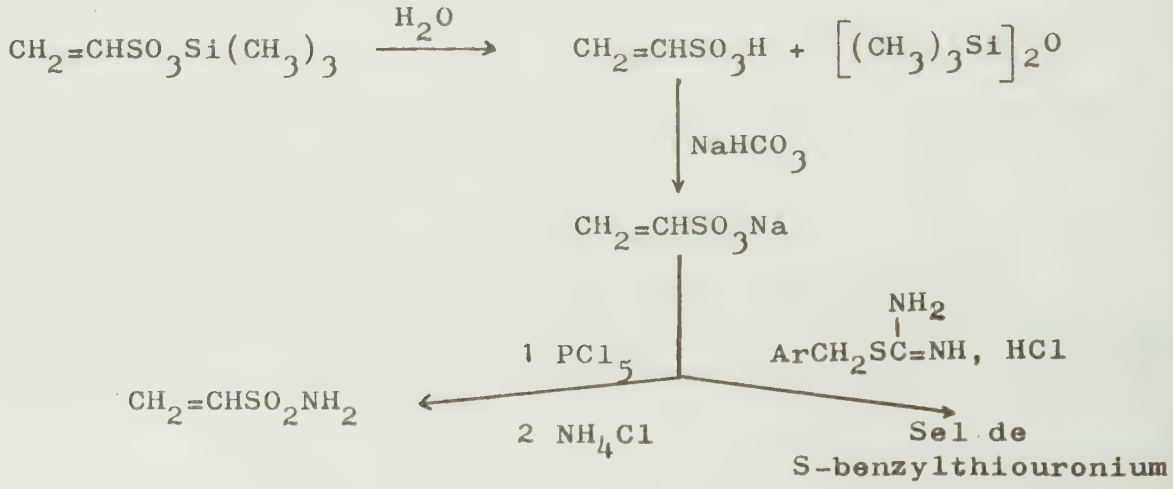


Les constantes physiques de ces deux composés sont identiques à celles du dérivé obtenu à partir du vinyltriméthylsilane.

b) Dérivés cristallisés

L'hydrolyse des sulfonates siliciés conduit très facilement aux acides correspondants. Ceux-ci peuvent être caractérisés par divers dérivés cristallisés en particulier leurs complexes avec le chlorhydrate de S-benzylthiouronium ou leurs sulfonamides.

A partir de (XII) nous avons préparé ces deux composés. Ils sont identiques à ceux obtenus à partir de l'acide vinylsulfonique :



c) Action du brome

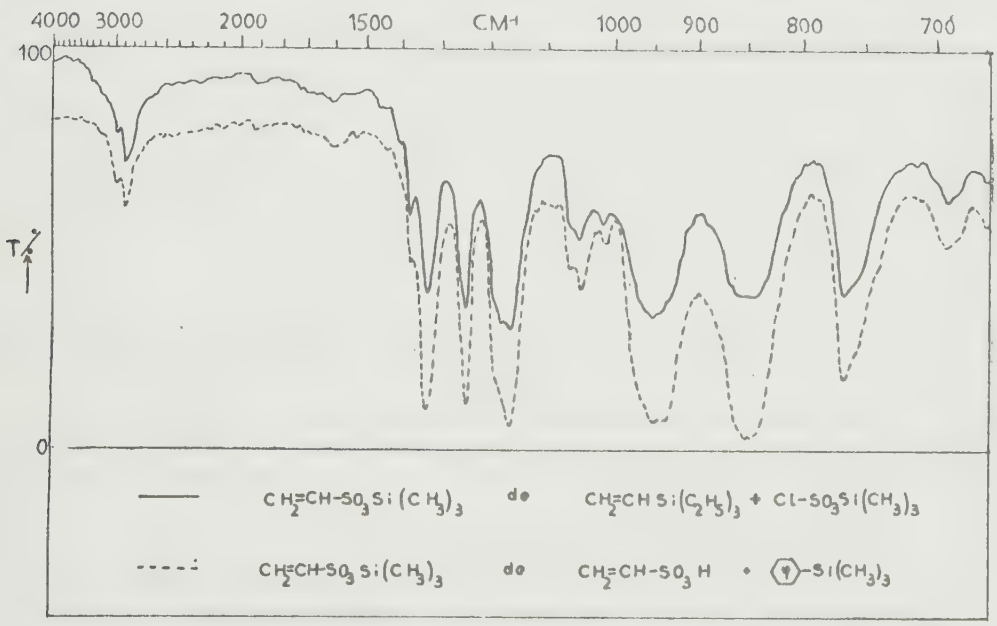
Le vinylsulfonate de triméthylsilyle additionne une molécule de brome pour donner le dérivé dibromé correspondant :

$$CH_2=CHSO_3Si(CH_3)_3 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2-CHBrSO_3Si(CH_3)_3$$

(XIII)

Ceci est une preuve de plus de la structure du dérivé sulfonique de départ.

d) Infrarouge



Nous pouvons remarquer à 1260, 850 et 760 cm^{-1} les bandes caractéristiques du groupement $Si(CH_3)_3$ (69).

A 1340 et 1165 cm^{-1} deux bandes intenses attribuables respectivement à ν_A et ν_S du vibrateur SO_2.

Enfin, signalons à 1620 cm^{-1}, une bande peu intense, caractéristique de la double liaison.

2° - VINYLTRIETHYLSILANE

La sulfonation de ce composé était susceptible de nous fournir quelques renseignements sur le mécanisme de la réaction.

La réaction a lieu également à température ambiante. Nous isolons quatre composés : du triméthylchlorosilane, du triéthylchlorosilane, du vinylsulfonate de triméthylsilyle et du vinylsulfonate de triéthylsilyle (rendement global 90 %).

Ces deux types de dérivés trialcoylsiliciés sont formés au cours des deux réactions suivantes avec prédominance de la réaction 1 :

$$CH_2{=}CHSi(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ClSO_3Si(CH_3)_3} \begin{cases} (CH_3)_3SiCl + CH_2{=}CHSO_3Si(C_2H_5)_3 & 1 \\ \qquad\qquad XIV & \\ (C_2H_5)_3SiCl + CH_2{=}CHSO_3Si(CH_3)_3 & 2 \\ \qquad\qquad XII & \end{cases}$$

Ces sulfonates siliciés ont été également caractérisés par voie chimique et par voie physicochimique.

a) Recoupement de structure

Le vinylsulfonate de triméthylsilyle a été identifié par comparaison avec les mêmes dérivés obtenus précédemment.

Le sulfonate XIVa été identifié par comparaison avec le composé synthétisé par silylation de l'acide vinylsulfonique au moyen du triéthylsilane.

$$CH_2{=}CHSO_3H + (C_2H_5)_3SiH \longrightarrow CH_2{=}CHSO_3Si(C_2H_5)_3 + H_2\uparrow$$

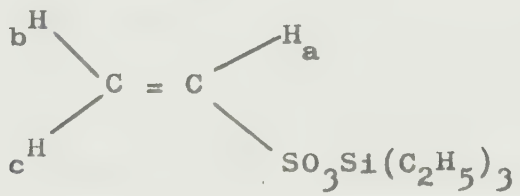
b) Dérivés d'hydrolyse

Par hydrolyse de XIV nous obtenons d'une part de l'hexaéthyldisiloxane, d'autre part de l'acide vinylsulfonique caractérisé comme précédemment par son sel de s.benzylthiouronium et son sulfonamide.

c) R.M.N.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du vinylsulfonate de triéthylsilyle est en accord avec la structure proposée.

Nous notons aux environs de 1 ppm, un massif caractéristique du groupement $Si(C_2H_5)_3$; vers 5,8 et 7 ppm, les signaux caractéristiques du groupement vinylique. Une analyse plus approfondie permet de préciser la position des protons :



Le proton H_a voisin de 6,57 ppm ; H_b à 5,90 ppm et H_c à 6,25 ppm. Les constantes de couplage sont respectivement J(a.b) 9 cps, J (a.c) 16 cps, J (b.c) 1 cps.

3° - METHYL-2 PROPENE-1 TRIMETHYLSILANE

La sulfonation de ce dérivé par $ClSO_3Si(CH_3)_3$ conduit au méthyl-2 propène-1 sulfonate de triméthylsilyle :

$$(CH_3)_2C{=}CHSi(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3SiCl + \underset{XV}{(CH_3)_2C{=}CHSO_3Si(CH_3)_3}$$

Ce dérivé a été identifié comme précédemment.

a) Hydrolyse et dérivés cristallisés de l'acide

La méthode qui consiste à préparer le dérivé sulfonique silicié à partir de l'acide ou de sels métalliques n'est pas possible : en effet aucune synthèse de l'acide méthyl-2 propène-1 sulfonique XVI ou de ses sels n'a été décrite.

Des tentatives de préparation de ces derniers par action des sulfites alcalins sur le chloro-1 méthyl-2 propène-1, tant par SUTER et coll. (4) que par nous-mêmes ont été sans succès.

Signalons toutefois que nous avons obtenu le composé XV par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur le chloro-2 méthyl-2 propane et l'acétoxy-2 méthyl-2 propane (83), mais ce composé est accompagné d'un de ses isomères, le méthyl-2 propène-2 sulfonate de triméthylsilyle (XV') qui est d'ailleurs le produit prépondérant. L'hydrolyse de ces deux dérivés siliciés conduit à un mélange d'acides sulfoniques à partir duquel nous n'avons pu isoler l'acide sulfonique XVI.

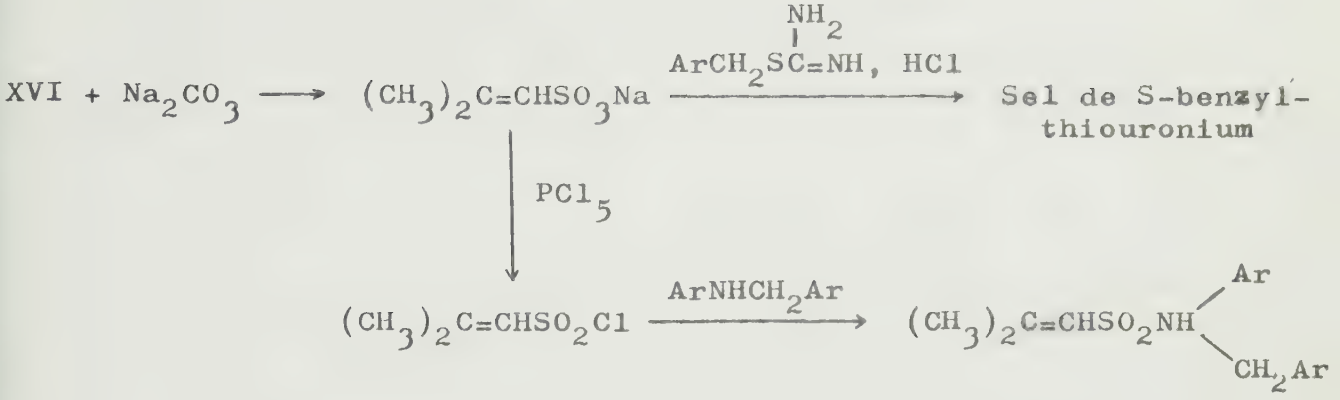
Son isomère, l'acide méthyl-2 propène-2 sulfonique est plus facilement accessible. Il peut être préparé par sulfonation du méthyl-2 propène par le "dioxanne, SO_3" ou sous forme de sels métalliques, par action des sulfites alcalins sur le chloro-1 méthyl-2 propène-2.(4).

La sulfonation du méthyl-2 propène-1 triméthylsilane constitue donc, à notre connaissance, le premier exemple de synthès d'un dérivé de l'acide méthyl-2 propène-1 sulfonique.

Par hydrolyse du composé silicié XV, nous obtenons l'acide correspondant caractérisé par son chlorure de sulfonyle et son sulfonanilide.

$$(CH_3)_2C{=}CHSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2C{=}CHSO_3H + \left[(CH_3)_3Si\right]_2O$$

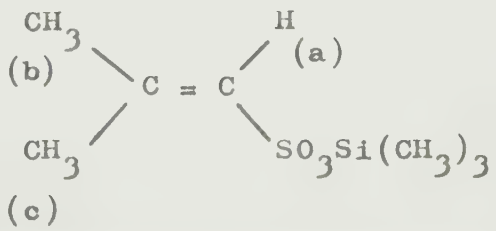
XVI



b) R.M.N.

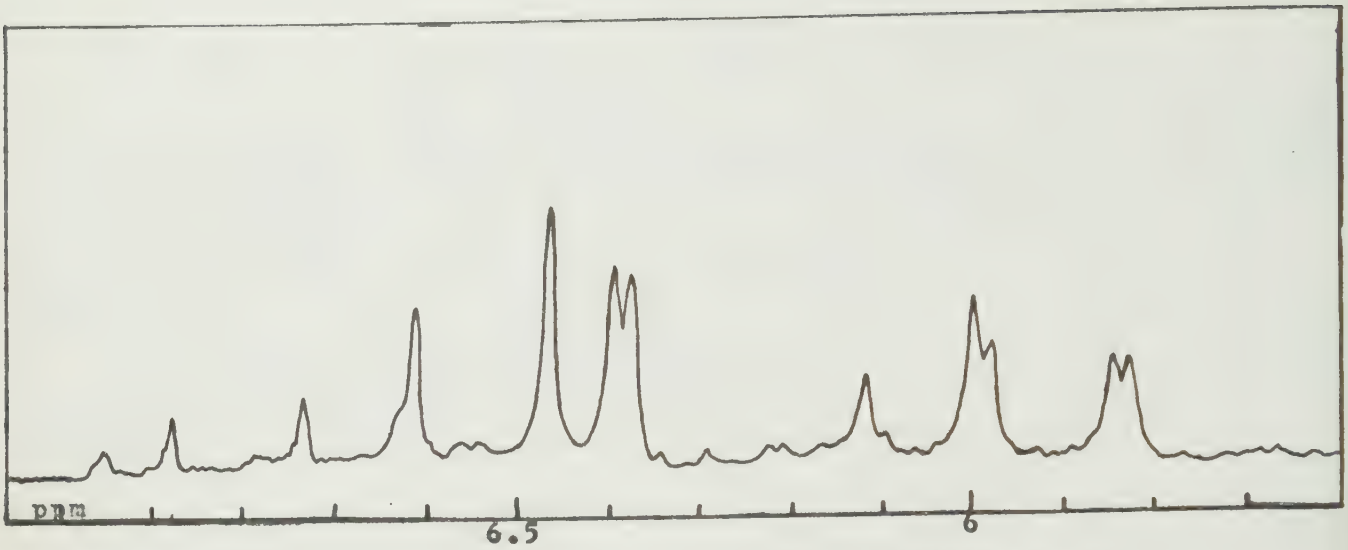
Afin de vérifier la structure du méthyl-2 propène-1 sulfonate de triméthylsilyle et de ses dérivés, nous avons fait appel à la résonance magnétique nucléaire. Nous avons étudié successivement les spectres du dérivé sulfonique silicié et du chlorure de sulfonyle correspondant.

α - Dérivé silicié :

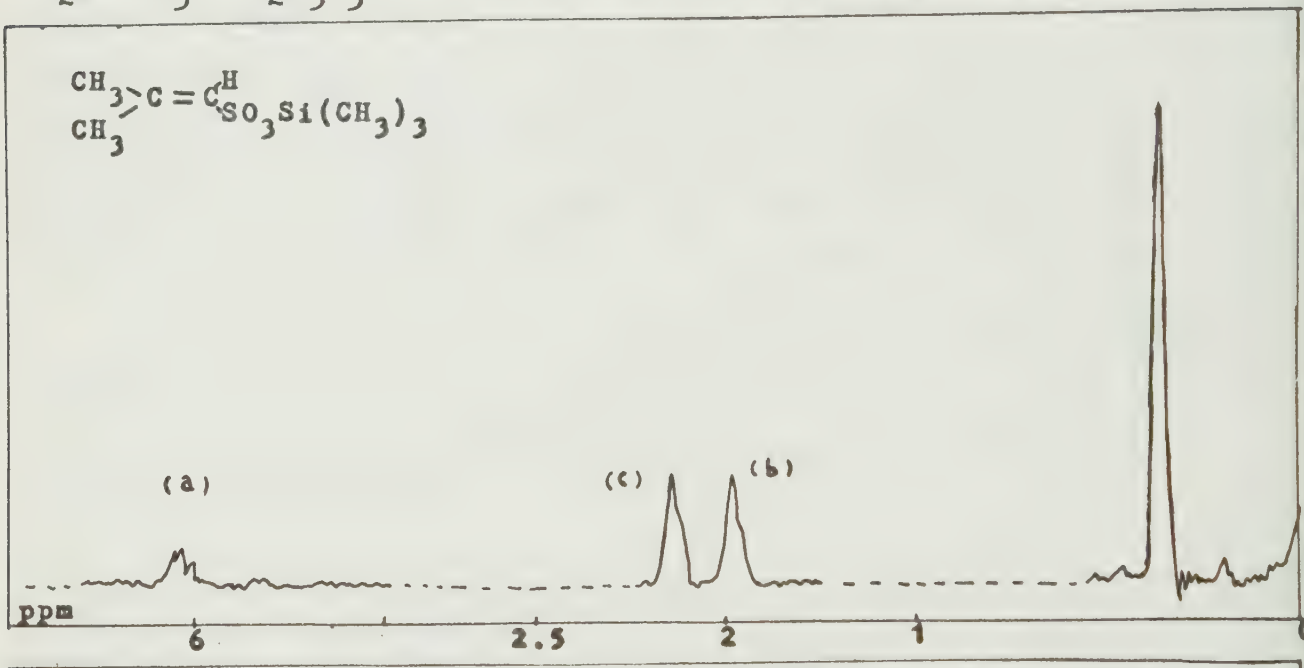


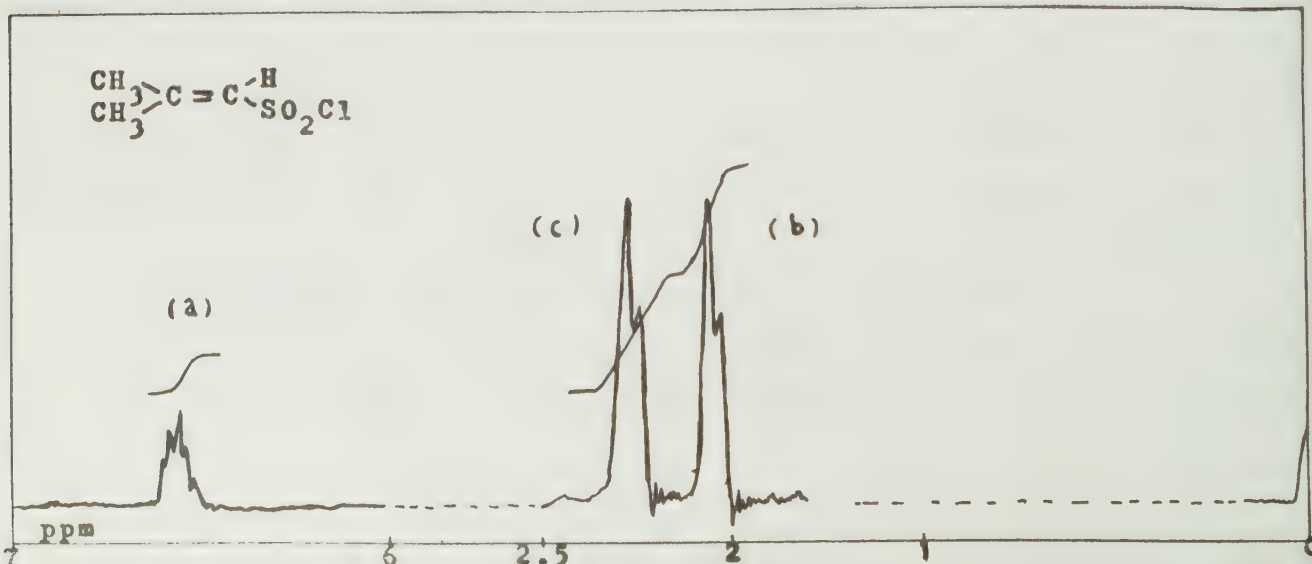
L'examen du spectre montre trois groupes de signaux : vers 6,5 ppm, 2 ppm et 0,47 ppm. Le premier signal centré plus exactement à 6,50 ppm se présente sous la forme d'un massif mal résolu ; nous pouvons l'attribuer au proton vinylique $H_{(a)}$ fortement abaissé vers les champs forts, du fait de la présence du groupement sulfonique très électronégatif (dans la méthylvinylsulfone, le proton vinylique en α du SO_2 donne un signal à 6,70 ppm).

Le deuxième groupe de signaux est constitué par deux doublets ; l'un centré à 1,90 ppm qui peut être attribué aux protons $H_{(b)}$ du méthyle en trans par rapport au groupement sulfonique,



$CH_2=CHSO_3Si(C_2H_5)_3$ Région des protons éthyléniques.





l'autre centré à 2,07 ppm, décalé vers les champs forts, qui correspond aux protons du groupe méthyle $H_{(c)}$ en cis par rapport à $SO_3Si(CH_3)_3$. Les constantes de couplage sont les suivantes :

$$J_{(a-c)} = 1 \text{ cps} \qquad J_{(a-b)} = 1,2 \text{ cps}$$

Le signal à 0,47 ppm correspond aux protons du groupement triméthylsilyle.

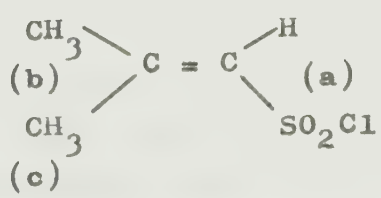
La structure proposée est donc en accord avec la R.M.N. : nous avons bien une structure diméthylvinyle et non méthylallyle du dérivé isomère : le méthyl-2 propène-2 sulfonate de triméthylsilyle :

$$\underset{(a)}{CH_2} = \underset{\displaystyle \underset{CH_3\ (c)}{|}}{C} - \underset{(b)}{CH_2}SO_3Si(CH_3)_3$$

Le spectre de ce composé présente quatre signaux : un multiplet à 5,25 ppm (H_a), un triplet à 3,72 ppm (H_b), un triplet à 1,95 ppm (H_c), enfin, à 0,45 ppm, le signal des protons du groupement $Si(CH_3)_3$.

Remarque : On note d'ailleurs la présence de cet isomère en faible quantité (5 %), à côté du dérivé vinylique. Il est formé soit par isomérie de ce dernier, soit par sulfonation du méthyl-2 propène-2 triméthylsilane qui serait présent dans le méthyl-2 propène-1 triméthylsilane de départ.

β) Chlorure de sulfonyle :



Le chlorure de sulfonyle a également la même structure : en effet, nous notons à 6,58 ppm le signal du proton $H_{(a)}$, à 2,06 ppm un doublet correspondant aux protons $H_{(b)}$ du groupe méthyle en

trans par rapport à SO_2Cl ($J_{(a-b)}$ = 1,4 cps), enfin, à 2,27 ppm, un autre doublet qui correspond aux protons $H_{(c)}$ du groupe CH_3 en cis par rapport à SO_2Cl ($J_{(a-c)}$ = 1,2 cps).

B - DISCUSSION ET MECANISME

Par sulfonation des vinylalcoylsilanes au moyen de chlorosulfonate de triméthylsilyle, nous n'observons pas de réaction d'addition sur la liaison éthylénique mais uniquement une réaction d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone vinylique-silicium, qui conduit à des esters sulfoniques siliciés vinyliques.

Ceci constitue un nouveau type de réactions de vinyltrialcoylsilanes : en effet, par action des réactifs électrophiles, on avait observé jusqu'ici, soit des additions sur la double liaison (action du brome), soit des réactions de désilylation avec formation de l'hydrocarbure éthylénique (action de H_2SO_4) (voir p. 91)

La sulfonation des vinyltrialcoylsilanes par notre réactif sulfonant conduit à des résultats analogues à ceux obtenus avec les aryltrialcoylsilanes. Dans ce dernier cas, il s'agissait d'une substitution électrophile et il est très vraisemblable que la réaction est du même type avec les dérivés vinyliques siliciés.

Ces réactions de sulfonation par substitution électrophile en série éthylénique avaient été déjà signalées. Ainsi lors de l'action du dioxanne SO_3, agent de sulfonation doux, sur les hydrocarbures éthyléniques, il se forme des acides mono ou disulfoniques éthyléniques; (4), (84). Le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit également selon une réaction de ce type avec certains composés éthyléniques non siliciés. Dans le cas des oléfines halogénées nous préparons les sulfonates chloroéthyléniques siliciés, par substitution d'un atome d'hydrogène par le groupement $SO_3Si(CH_3)_3$ (85).

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction de sulfonation des vinylalcoylsilanes, nous devons considérer d'une

part, la structure du réactif sulfonant, d'autre part, les différentes possibilités d'évolution en fonction de ce réactif.

1° - STRUCTURE DU REACTIF

Pour expliquer la sulfonation des arylsilanes par $ClSO_3Si(CH_3)_3$, nous avions proposé différentes hypothèses de mécanismes basées sur la forme réactive de l'agent de sulfonation dans le milieu réactionnel.

Dans le cas des vinylsilanes, on peut envisager les mêmes possibilités de réaction :

- A partir d'une forme ester chlorosulfonique silicié :

$$Cl^- \ {}^+SO_3Si(CH_3)_3$$

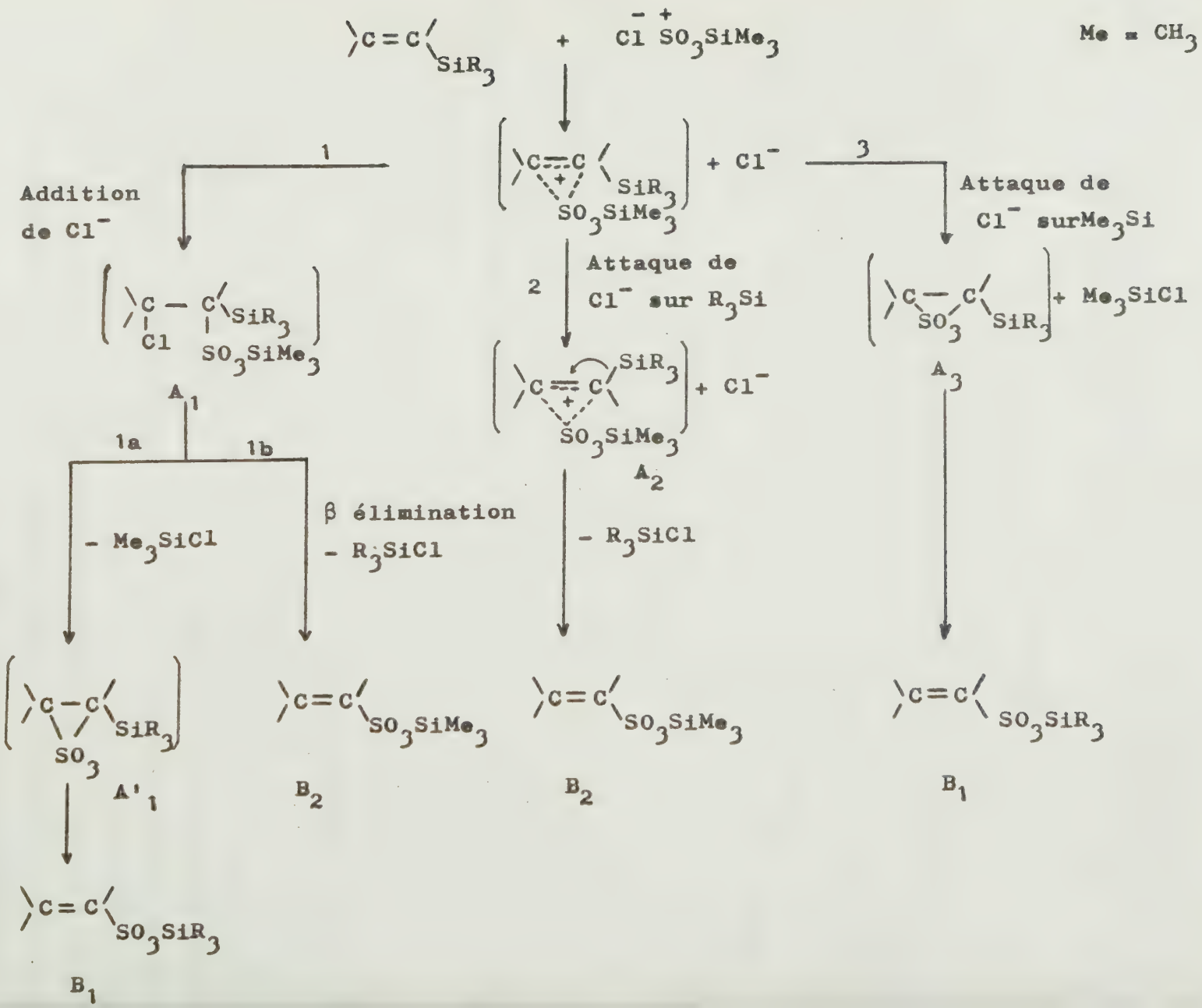
- Selon un transfert électronique concerté
- Enfin à partir d'un adduit de SO_3 du même type que ceux proposés par LUKIN (16).

2° - HYPOTHESES DE MECANISME

a) Forme ionique :

Dans l'hypothèse où le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit selon une forme polarisée, nous pouvons admettre la formation d'un dérivé d'addition intermédiaire du type ion sulfonium, A, qui pourrait subir les différentes évolutions suivantes (voir p. 104).

α) Dans l'évolution 1, l'intermédiaire A réagit avec l'anion Cl^- pour donner le dérivé d'addition A_1. Ce dernier peut à son tour évoluer selon deux processus :


Me = CH3
Addition de Cl⁻
1
2
Attaque de Cl⁻ sur R3Si
3
Attaque de Cl⁻ surMe3Si
+ Me3SiCl
A1
A2
A3
1a
1b
- Me3SiCl
β élimination
- R3SiCl
- R3SiCl
A'1
B2
B2
B1
B1

- soit par une élimination de Me_3SiCl à partir du groupe silicié lié à la fonction sulfonique (évolution 1a) qui conduirait à un dérivé d'addition de SO_3 du type β sultone : A'_1. Comme nous le verrons par la suite, ce composé n'est vraisemblablement pas stable ; il se transformerait dès sa formation en sulfonate silicié, B_1.

Dans l'hypothèse d'une évolution de ce type, nous devons faire la remarque suivante : par action du brome sur un sulfonate silicié éthylénique, nous obtenons le dérivé d'addition dibromé (voir p. 95).

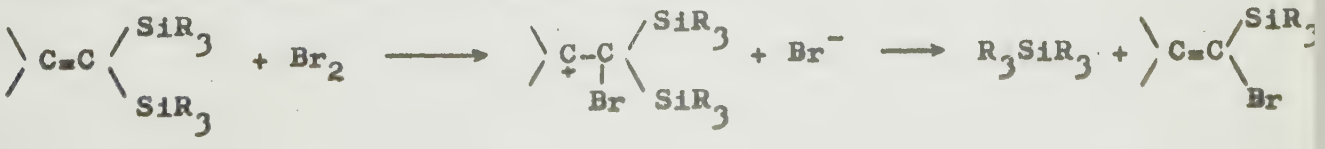
Ce composé devrait être instable et libérer le triméthylbromosilane. Or ce dernier ne se forme pas au cours de la réaction.

- A_1 peut également évoluer selon une β-élimination, qui conduirait à R_3SiCl et au sulfonate silicié B_2 (évolution 1b). En effet, on sait que de telles réactions peuvent avoir lieu dans les systèmes comportant un atome d'halogène en β d'une liaison Si-C. Cependant on connaît de nombreux dérivés de ce type parfaitement stables.

Il semble donc qu'un mécanisme procédant selon l'évolution 1 soit peu vraisemblable.

β) Dans l'hypothèse d'une évolution de type 2, l'anion Cl^- attaquerait le groupement SiR_3 pour donner R_3SiCl et l'intermédiaire A_2 qui se réarrangerait pour donner le dérivé sulfonique silicié éthylénique, B_2.

Des réactions de désilylation de ce type ont été observées lors de l'action des halogènes ou des acides halogénés sur les bis(trialcoylsilyl-1,1) éthylènes (78).



Les auteurs pensent que dans le dérivé intermédiaire, la charge positive est répartie sur les liaisons C-Si, ce qui favorise l'attaque par [illegible] aux niveaux. L'effet stérique des deux groupements siliciés serait également favorable à l'expulsion de l'un d'entre-eux.

Dans notre cas, une évolution du type 2 pourrait se justifier par les deux arguments précédents : en effet, nous avons un système A qui est proche du point de vue électronique et stérique de l'intermédiaire bromonium ci-dessus.

γ) Enfin, le processus 3 fait intervenir une attaque par Cl^- du groupement $SiMe_3$ qui donnerait du triméthylchlorosilane et un dérivé d'addition de SO_3 du type β sultone : A_3. Ce dérivé, d'ailleurs identique à A'_1, n'est pas stable et se réarrangerait en sulfonate trialcoylsilicié : B_1.

Mais une réaction de ce type devrait également avoir lieu lors de la bromation des sulfonates siliciés vinyliques. En effet à partir de l'ion bromonium intermédiaire : $\rangle C\overset{\overset{+}{Br}}{=}CSO_3SiR_3$ on devrait observer une élimination de bromosilane par attaque de Br^- sur le groupement SiR_3.

Or, le seul produit isolé est le dérivé dibromé. Pour cette raison, il semble que l'évolution 3 soit peu vraisemblable.

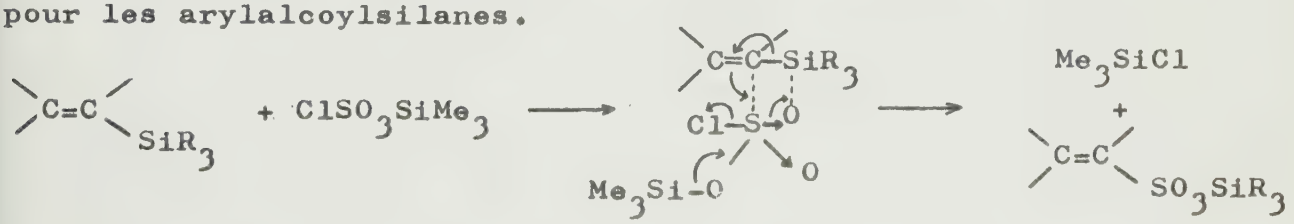
La seule hypothèse retenue est donc l'évolution selon 2 qui dans le cas du vinyltriéthylsilane, devrait conduire au triéthylchlorosilane et au vinylsulfonate de triméthylsilyle. Nous isolons bien ces deux dérivés, mais ce sont les produits secondaires de la réaction (25 %), les dérivés prépondérants étant d'une part, du triméthylchlorosilane et d'autre part, du vinylsulfonate de triéthylsilyle (75 %).

Nous pouvons d'ailleurs envisager la formation de ces deux derniers à partir des précédents par réaction d'échange de groupes siliciés du type :

En effet, nous avons vérifié que de telles réactions ont lieu dans nos conditions opératoires. Toutefois, elles ne peuvent expliquer en totalité les résultats expérimentaux, puisque la réaction d'échange se fait avec un rendement maximum de 25 %.

b) Mécanisme par transfert électronique concerté

Dans cette hypothèse, le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagirait directement sur l'éthylénique silicié selon un mécanisme par transfert électronique concerté faisant intervenir un intermédiaire cyclique à quatre centres, comme nous l'avons vu pour les arylalcoylsilanes.

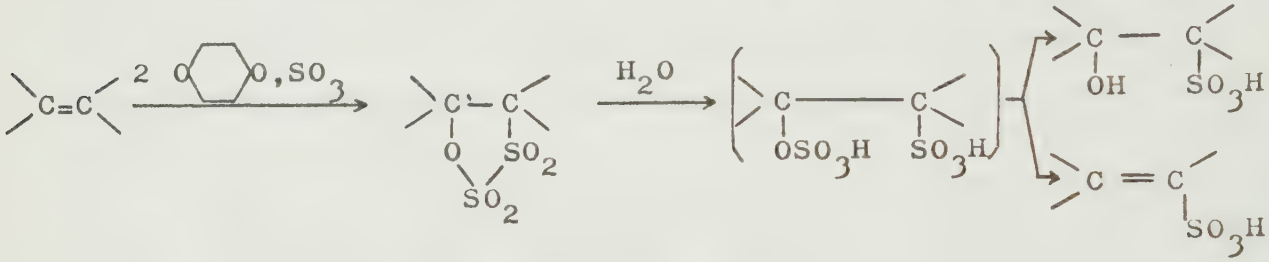


Les produits formés seraient dans le cas du vinyltriéthylsilane : le vinylsulfonate de triéthylsilyle et le triméthylchlorosilane. Les deux autres dérivés obtenus au cours de la réaction pourraient provenir de la réaction d'échange décrite précédemment, qui est effectivement observée :

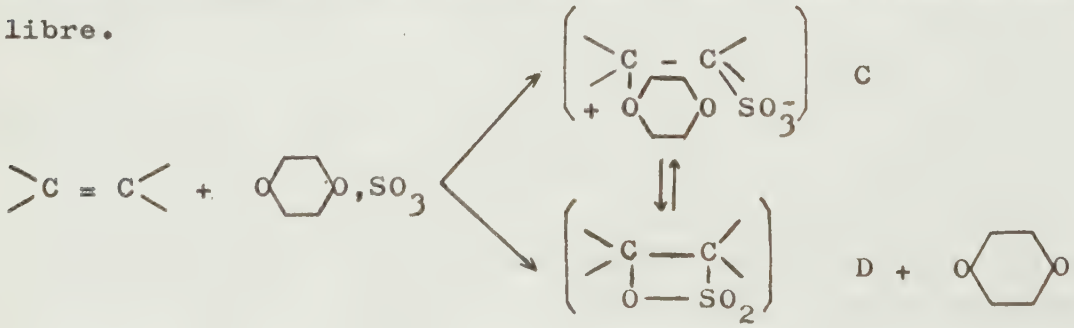
c) Mécanisme faisant intervenir un adduit de SO_3

Dans le cas où le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit sous la forme SO_3, $ClSiMe_3$, le mécanisme de la sulfonation du dérivé vinylique silicié peut s'interpréter à partir des données concernant la sulfonation des oléfines par le "dioxanne, SO_3".

Pour expliquer cette réaction, certains auteurs dont SUTER (12), (84), PEPOUSE (86) et TRUCE (87) envisagent la formation d'un dérivé d'addition disulfonique de type anhydride sulfurique-sulfonique qui a pu être isolé dans certains cas (88). Ce dernier donne par hydrolyse un diacide instable qui est décomposé soit en acide alcool sulfonique, soit en acide éthylénique sulfonique.



Sans rejeter cette hypothèse, BORDWELL et coll. (89) proposent un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire monosulfonique pouvant être représenté par C et D vraisemblablement en équilibre.

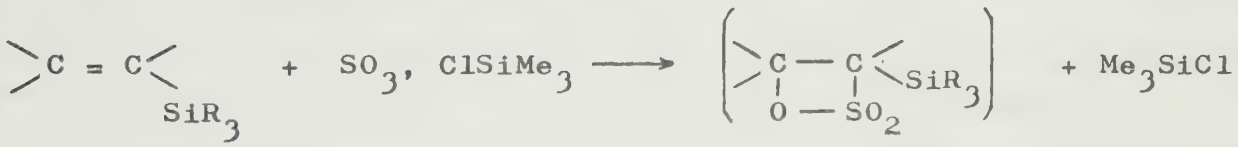


L'intermédiaire C de type ionique donnerait par hydrolyse le dérivé sulfonique éthylénique ; la double liaison étant en position $\alpha\beta$ ou $\beta\gamma$ par rapport au groupement SO_3 pour des raisons stériques ou électroniques.

Le dérivé D est une β-sultone. Ce sont des dérivés peu stables qui n'ont été isolés que dans le cas des oléfines polyhalogénées(3), alors que leurs homologues γ ou δ sont facilement accessibles. Cependant BORDWELL et Coll. (90) ont pu mettre en évidence la formation d'une β-sultone par sulfonation du styrène au moyen du "dioxanne, SO_3", à basse température.

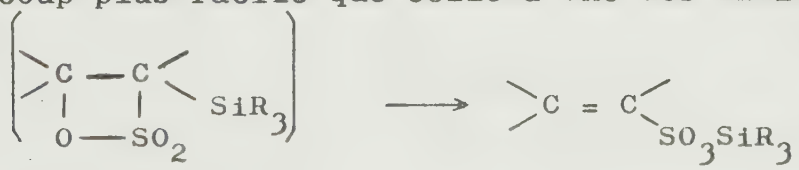
D, instable dans les conditions habituelles, se réarrangerait pour donner l'acide sulfonique éthylénique, la position de la double liaison étant liée aux facteurs électroniques et stériques.

Dans le cas de la sulfonation par SO_3, $ClSiMe_3$, il semble raisonnable de faire intervenir de tels intermédiaires en particulier le dérivé C' qui a été déjà envisagé (formule A_1 ou A_3).



C'

A partir de C', nous aurions formation du dérivé sulfonique silicié α-éthylénique, la sulfonation de la liaison Si-C étant de beaucoup plus facile que celle d'une des liaisons C-H.



Un tel mécanisme laisse prévoir la formation de triméthylchlorosilane et de vinylsulfonate de trialcoylsilyle. Du point de vue expérimental, ce sont en effet les produits prépondérants de la réaction ; les deux autres dérivés, le trialcoylchlorosilane et le vinylsulfonate de triméthylsilyle, pouvant être formés au cours d'une réaction d'échange, comme nous l'avons vu précédemment.

En définitive, les hypothèses d'un mécanisme, soit par transfert électronique concerté, soit par adduit de SO_3, conviennent mieux pour expliquer nos résultats expérimentaux.

C - PARTIE EXPERIMENTALE

° - VINYLTRIMETHYLSILANE

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: 18,7 g (0,1 Mole)

$CH_2=CHSi(CH_3)_3$: 10,2 g (0,1 Mole)

a) Mode opératoire

Dans un ballon à deux tubulures surmonté d'un réfrigérant relié à une colonne desséchante, nous introduisons le dérivé vinylique, puis à l'aide d'une ampoule à brome, nous introduisons le chlorosulfonate de triméthylsilyle. Nous observons une réaction exothermique qui nécessite un refroidissement. Après addition, nous laissons 10 minutes à température ambiante, puis nous distillons. Nous isolons ainsi :

- 10 g de triméthylchlorosilane Rdt = 94 % E_{760}=57
- 16 g de vinylsulfonate de triméthylsilyle Rdt = 88 %

$CH_2=CHSO_3Si(CH_3)_3$ XII

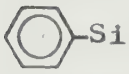
E_{25} = 110° n_D^{20} = 1,4355 d_4^{20} = 1,090

I.A. calculé : 311 I.A. trouvé : 315

Analyse :	S	Si
Calculé %	17,77	15,55
Trouvé %	17,80	15,62

b) Recoupement de structure

$CH_2=CHSO_3H$: 10 g (0,09 Mole)



: 16 g (0,11 Mole)

cyclohexane : 20 cm^3

Nous chauffons au bain-marie, le mélange initialement hétérogène. Après 30 minutes, nous n'observons plus qu'une phase ; la réaction est terminée. Nous distillons le mélange cyclohexane, benzène, puis nous isolons 14,5 g de vinylsulfonate de triméthylsilyle (Rdt : 79 %).

E_{28} = 112-113° n_D^{20} = 1,4356 d_4^{20} = 1,091

I.A. calculé : 311 I.A. trouvé : 314

Analyse :	S	Si
Calculé %	17,77	15,55
Trouvé %	17,83	15,66

c) Dérivés cristallisés

- Sel de sodium : 16 g de sulfonate silicié , XII, sont hydrolysés par 50 cm^3 d'eau, puis la solution aqueuse neutralisée par une solution de carbonate de sodium. Après évaporation, nous obtenons le vinylsulfonate de sodium.

- Sel de S-benzylthiouronium : 2 g de sel de sodium en solution dans l'eau sont traités par une solution aqueuse de chlorhydrate de benzylthiourée : il apparaît un précipité blanc de vinylsulfonate de benzylthiouronium. F = 145° (recristallisé dans l'éthanol). Ce même dérivé préparé à partir de l'acide vinylsulfonique a pour point de fusion : 145° (C_2H_5OH).

- Chlorure de sulfonyle : un mélange de 10 g de vinylsulfonate de sodium et de 20 g de pentachlorure de phosphore dans le chloroforme est chauffé pendant 2 heures à 100°. Après refroidissement, le mélange est versé dans l'eau glacée, puis la solution chloroformique est distillée. Nous obtenons ainsi 7 g de chlorure de vinylsulsonyle (Rdt : 72 %).

- Sulfonamide : pour préparer ce dérivé, nous avons utilisé la méthode de PARK et LONGLEY (91). On fait tomber, goutte à goutte, le chlorure de sulfonyle dans une solution acqueuse de chlorure d'ammonium ; on ajoute au mélange une solution de phosphate acide de sodium dans l'eau puis on laisse 1 heure à température ambiante. Après élimination de l'eau, le solide résiduel est repris par l'alcool qui dissout le sulfonamide. Ce dernier est ensuite précipité par l'éther. On obtient ainsi le vinylsulfonamide F = 158-59° ; F_{litt} = 158-59°.

2° - VINYLTRIETHYLSILANE

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: 13,2 g (0,07 Mole)

$CH_2=CHSi(C_2H_5)_3$: 10 g (0,07 Mole)

Le mode opératoire est identique à celui décrit précédemment. Par distillation, nous isolons quatre produits :

- 5,3 g de triméthylchlorosilane (Rdt : 70 %) E_{760} = 57-59°
- 3,1 g de triéthylchlorosilane (Rdt : 30 %) E_{760} = 147-49°
- 4,5 g de vinylsulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 26 %) E_{28} = 110-111°
- 9 g de vinylsulfonate de triéthylsilyle (Rdt = 50 %)

$CH_2=CHSO_3Si(C_2H_5)_3$ XIV

E_1 = 101-102° n_D^{20} = 1,4510 d_4^{20} = 1,062

I.A. calculé : 252 I.A. trouvé : 254

Analyse :	S	Si
Calculé %	14,41	12,61
Trouvé %	14,33	12,85

a) Recoupement de structure

$CH_2=CHSO_3H$: 10 g (0,09 Mole)
$(C_2H_5)_3SiH$: 12,5 g (0,11 Mole)

Le mélange de ces deux composés non miscibles initialement est chauffé à 60°. Après 2 heures, l'acide sulfonique qui constituait la phase inférieure a disparu ; la réaction est terminée. En même temps, 2 litres d'hydrogène se sont dégagés.

Par distillation, nous isolons 17,8 g de vinylsulfonate de triéthylsilyle (Rdt = 80 %) : $CH_2=CHSO_3Si(C_2H_5)_3$. XIV

E_1 = 101-102° n_D^{20} = 1,4510 d_4^{20} = 1,062

I.A. calculé : 254 I.A. trouvé : 253.

Analyse :	S	Si
Calculé %	14,41	12,61
Trouvé %	14,27	12,78

b) Dérivés cristallisés

Suivant la méthode indiquée précédemment, nous avons préparé les dérivés cristallisés de l'acide vinylsulfonique obtenu par hydrolyse de XIV (sel de S.benzylthiouronium, F = 145°; sulfonamide F = 158-159°).

3° - METHYL-2 PROPENE-1 TRIMETHYLSILANE-1

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: 9 g (0,05 Mole)
$(CH_3)_2C=CHSi(CH_3)_3$: 7 g (0,05 Mole)

a) Mode opératoire

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour le vinyltriéthylsilane. Nous isolons par distillation :

- 4,5 g de triméthylchlorosilane, (Rdt : 83 %) E_{760} = 57-59°
- 8,5 g d'un liquide incolore qui a été identifié au méthyl-2 propène-1 sulfonate de triméthylsilyle, (Rdt : 81 %) :

$$(CH_3)_2C{=}CHSO_3Si(CH_3)_3 \quad XV$$

E_1 = 83-85° n_D^{20} = 1,4501 d_4^{20} = 1,004

I.A. calculé : 269 I.A. trouvé : 268

- Analyse :	C	H	S	Si
Calculé %	40,38	7,68	15,38	13,46
Trouvé %	40,30	7,60	15,34	13,50

b) Dérivés de l'acide méthyl-2 propène-1 sulfonique

Le chlorure de sulfonyle est préparé selon la méthode précédente :

$$(CH_3)_2C{=}CHSO_2Cl$$

E_4 = 83-84° n_D^{20} = 1,4893 d_4^{20} = 1,273

- Analyse :	C	H	S	Cl
Calculé %	31,06	4,52	20,71	22,97
Trouvé %	31,25	4,63	20,25	23,34

- Sulfonanilide : 2 g de chlorure de sulfonyle en solution dans l'éther sont traités par 6 g de benzylaniline ; il se forme un précipité de chlorhydrate de benzylaniline ; après essorage de ce dernier et évaporation de la solution éthérée, nous obtenons un solide blanc qui est le N-benzyl méthyl-2 propène-1 sulfonanilide :

$$(CH_3)_2C{=}CHSO_2N\begin{matrix}C_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

F = 82-83° (recristallisé dans l'éthanol)

CHAPITRE II

SULFONATION DE L'ALLYLTRIMETHYLSILANE PAR LE CHLOROSULFONATE DE TRIMETHYLSILYLE

Nous avons mentionné précédemment une réaction de sulfonation de l'allyltriméthylsilane sans scission de la liaison carbone-silicium (voir p. 2). Mais nous avons vu également que cette dernière peut être facilement scindée par les réactifs électrophiles.

On pouvait donc se demander quel serait le comportement de ce dérivé allylique silicié vis-à-vis du chlorosulfonate de triméthylsilyle.

A - RESULTATS

Nous observons une réaction exothermique qui conduit au triméthylchlorosilane et à l'allylsulfonate de triméthylsilyle :

$$CH_2{=}CHCH_2Si(CH_3)_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3SiCl + CH_2{=}CHCH_2SO_3Si(CH_3)_3$$

XVII

La réaction correspond à une scission de la liaison allyl-silicium et est donc à rapprocher de celle observée dans le cas des aryl ou vinylsilanes.

Pour identifier l'allylsulfonate de triméthylsilyle, nous avons utilisé la même méthode que pour les dérivés vinyliques.

1° - RECOUPEMENT DE STRUCTURE

Nous avons également synthétisé l'allylsulfonate de triméthylsilyle par silylation de l'allylsulfonate de sodium préparé selon la méthode indiquée par BELOUS et POSTOVSKII (92) :

$$CH_2{=}CHCH_2SO_3Na + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{\text{Dioxanne}} CH_2{=}CHCH_2SO_3Si(CH_3)_3 + NaCl$$

XVII'

Les deux composés XVII et XVII' ont les mêmes constantes physiques, spectres infrarouge et R.M.N..

2° - DERIVES D'HYDROLYSE

Par hydrolyse de XVII, nous obtenons l'hexaméthyldisiloxane et l'acide allylsulfonique, lui-même caractérisé par son sulfonanilide.

$$CH_2{=}CHCH_2SO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow[-\left[(CH_3)_3Si\right]_2O]{H_2O} CH_2{=}CHCH_2SO_3H$$

$$CH_2{=}CHCH_2SO_3H \xrightarrow{PCl_5} CH_2{=}CHCH_2SO_2Cl$$

$$CH_2{=}CHCH_2SO_2Cl \xrightarrow{C_6H_5NH_2} CH_2{=}CHCH_2SO_2NHC_6H_5$$

La spectrographie infrarouge et R.M.N. confirme la structure de XVII.

3° - INFRAROUGE

Nous notons les principales bandes caractéristiques :

$Si(CH_3)_3$: 1260, 850 et 760 cm^{-1}

SO_2 : 1350 et 1165 cm^{-1} ; S-O-Si : 950 cm^{-1}

$\sqrt{C{=}C}$: 1645 cm^{-1}

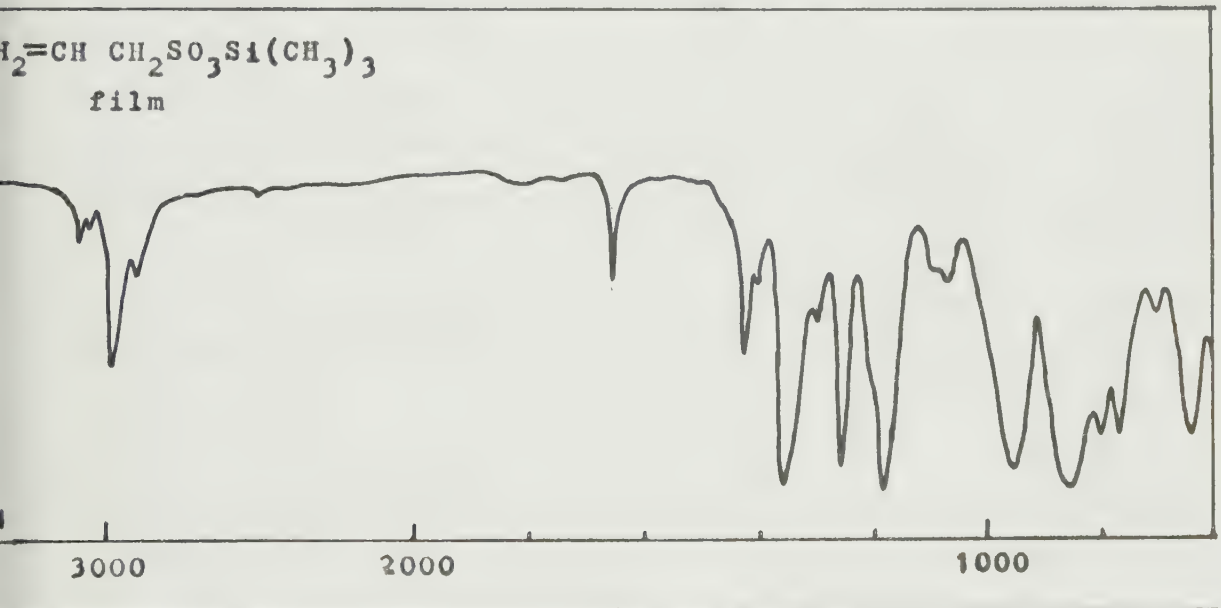
4° - R.M.N.

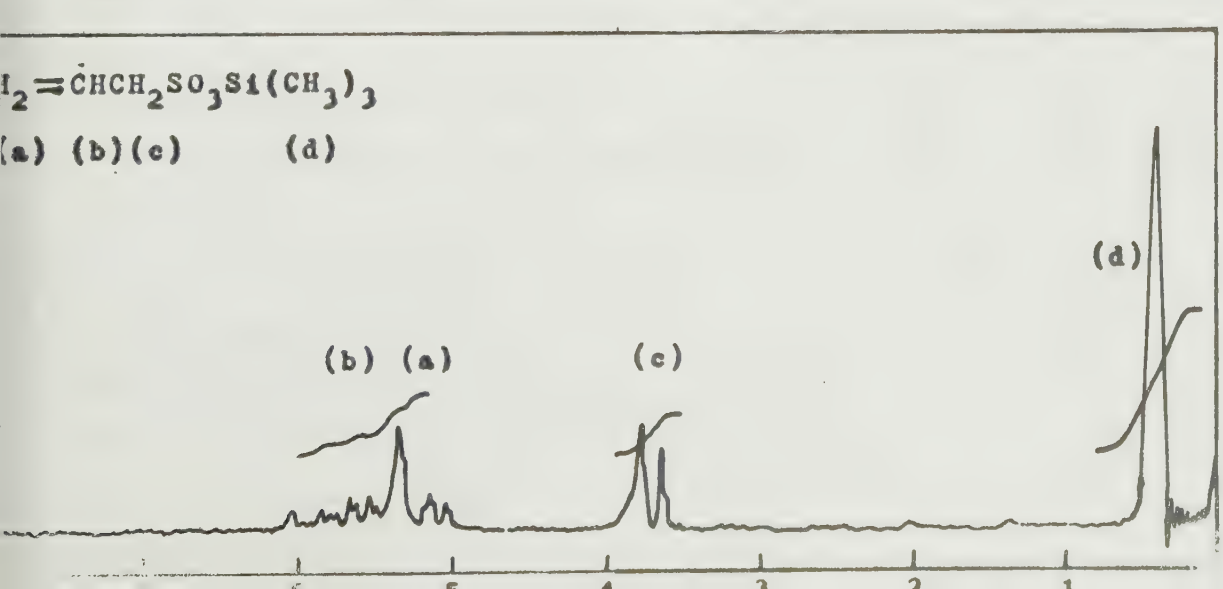
Le spectre R.M.N. est caractéristique d'une structure allylique :

$$\underset{(a)}{CH_2}=\underset{(b)}{CH}-\underset{(c)}{CH_2}-SO_3Si\underset{(d)}{(CH_3)_3}$$

Nous notons à 0,38 ppm le signal des protons (d) ; à 3,70 ppm un doublet qu'on peut attribuer aux hydrogènes (c) ; vers 5,50 ppm un multiplet correspondant aux protons (a) et (b).

Ces valeurs sont proches de celles observées par TRUCE et CAMPBELL pour l'allylsulfonate de méthyle (93).





En résumé, la sulfonation de l'allyltriméthylsilane conduit facilement et avec de bons rendements à l'ester sulfonique silicié allylique correspondant. On peut remarquer d'une part qu'il n'y a pas eu d'addition sur la double liaison comme dans le cas de la sulfonation par les sulfites alcalins (voir p. 2), d'autre part que la structure allylique est conservée dans le dérivé sulfonique.

B - MECANISME

Comme précédemment, la sulfonation de l'allyltriméthylsilyle peut s'interpréter en considérant les différentes formes réactives de l'agent de sulfonation : $ClSO_3Si(CH_3)_3$.

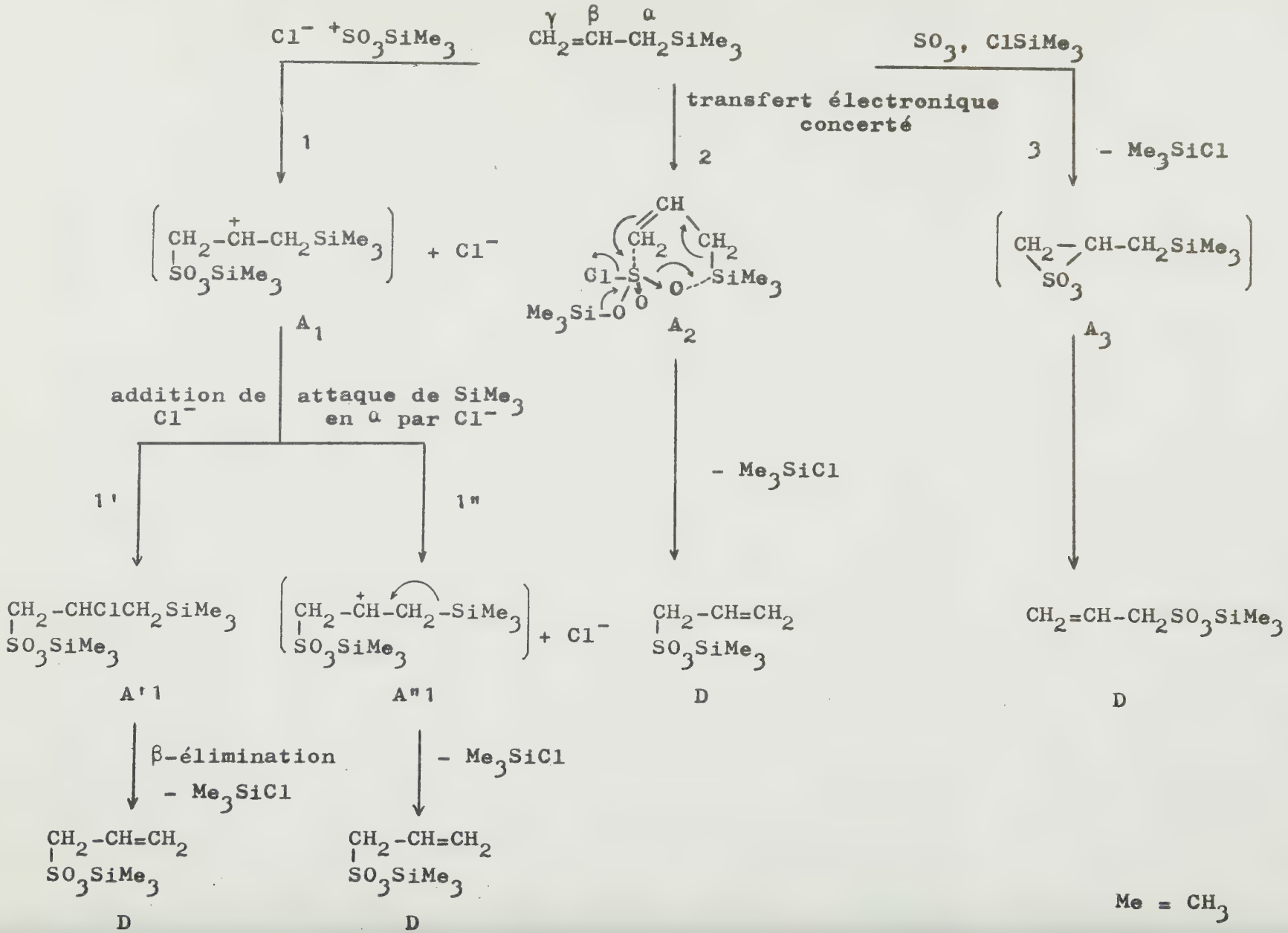
1° - Dans le cas où celui-ci réagit sous une forme polarisée de type $Cl^- {}^+SO_3Si(CH_3)_3$ (évolution 1) nous pouvons envisager une attaque initiale par ${}^+SO_3Si(CH_3)_3$ qui conduirait au dérivé intermédiaire A_1 de type ion carbonium. Ce dernier peut évoluer de deux manières :

- addition de Cl^- et formation de A'_1, qui par β élimination pourrait donner du triméthylchlorosilane C et l'ester sulfonique silicié D.
- élimination du groupement silicié lié au carbone α selon un mécanisme du même type que celui proposé par SOMMER (79) pour expliquer la désilylation des allylsilanes par les agents électrophiles.

Selon cet auteur, il y a tout d'abord formation d'un ion carbonium par addition du groupe électrophile selon l'équation :

$$(CH_3)_3Si\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + \Sigma^+X^- \longrightarrow (CH_3)_3Si\text{-}\overset{\gamma}{C}H_2\text{-}\underset{+}{\overset{\beta}{C}}H\text{-}\overset{\alpha}{C}H_2\Sigma + X^-$$

Dans cet intermédiaire, le déficit en électrons du carbone en β serait compensé par un apport du groupe silicié qui deviendrait à son tour un ion siliconium qui réagit dès sa formation avec l'ion nucléophile X^-.


Cl⁻ +SO3SiMe3
γ β α
CH2=CH-CH2SiMe3
SO3, ClSiMe3
1
transfert électronique concerté
2
3
- Me3SiCl
A1
A2
A3
addition de Cl⁻
attaque de SiMe3 en α par Cl⁻
1'
1"
- Me3SiCl
A'1
A"1
D
D
D
β-élimination
- Me3SiCl
- Me3SiCl
D
D
Me = CH3

$$(CH_3)_3Si-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2\Sigma \longrightarrow \underbrace{(CH_3)_3Si^+ + X^-}_{\downarrow} + CH_2=CH-CH_2\Sigma$$
$$(CH_3)_3SiX$$

Dans notre cas, un mécanisme de ce type conviendrait parfaitement pour expliquer la formation des composés C et D.

2° - Le chlorosulfonate de triméthylsilyle peut également agir selon un mécanisme par transfert électronique concerté (évolution 2). Dans le cas de l'allyltriméthylsilane, nous aurions formation d'un intermédiaire cyclique à 6 centres, A_2, qui conduirait aux dérivés C et D.

3° - Dans l'éventualité où $ClSO_3Si(CH_3)_3$ se comporte comme un adduit de SO_3 (évolution 3), nous pouvons envisager une addition de SO_3 à la double liaison qui conduirait à A_3 et au triméthylchlorosilane. Ce dérivé d'addition de type β sultone n'est pas stable comme nous l'avons vu dans le cas des dérivés vinyliques et se réarrangerait pour donner l'ester sulfonique silicié allylique D.

Il est difficile de choisir entre ces trois hypothèses. Cependant, par analogie avec les résultats de la sulfonation des autres dérivés siliciés, nous pourrions retenir le mécanisme de type 3, sans pour cela rejeter les autres, en particulier le mécanisme par transfert électronique concerté : en effet, il fait intervenir un intermédiaire cyclique à 6 centres plus courant que les cycles à 4 centres.

C - PARTIE EXPERIMENTALE

1° - MODE OPERATOIRE

$ClSO_3Si(CH_3)_3$	:	18,7 g	(0,1 Mole)
$CH_2=CHCH_2Si(CH_3)_3$	:	11,5 g	(0,1 Mole)

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour les vinylsilanes. Nous isolons :

- 10,5 g de triméthylchlorosilane (Rdt = 97 %) E_{760} = 56-58°
- 16 g d'allylsulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 80 %)

$$CH_2=CH-CH_2SO_3Si(CH_3)_3$$

E_{23} = 122-123° n_D^{20} = 1,4387 d_4^{20} = 1,068

I.A. calculé : 280 I.A. trouvé : 285

2° - RECOUPEMENT DE STRUCTURE

a) Allylsulfonate de sodium

11,5 g (0,15 Mole) de chlorure d'allyle sont introduits dans une solution aqueuse de sulfite de sodium (50 g dans 150 cm^3 d'eau). Le mélange est chauffé à 80° pendant 48 heures. Après évaporation de l'eau, nous traitons le solide résiduel par l'éthanol à chaud qui dissout le sel de sodium. Après élimination de l'alcool, nous obtenons 12,5 g d'allylsulfonate de sodium (Rdt : 60 %).

b) Dérivé silicié

Nous chauffons pendant 18 heures à 90-100° un mélange de 10 g de sel de sodium et d'un excès de triméthylchlorosilane dans le dioxanne. Nous filtrons puis distillons la partie liquide, nous isolons ainsi 3 g d'allylsulfonate de triméthylsilyle (Rdt : 15 %).

E_{25} = 124-125° n_D^{20} = 1,4386 d_4^{20} = 1,068

I.A. calculé : 280 I.A. trouvé : 282

Analyse :	C	H	S	Si
Calculé %	37,10	7,77	16,48	14,89
Trouvé %	37,80	7,65	16,29	14,98

3° - PRODUITS D'HYDROLYSE

a) Chlorure de sulfonyle

19 g d'allylsulfonate de triméthylsilyle XVII sont traités par 50 cm^3 d'eau puis la solution aqueuse est évaporée ; on obtient 11 g d'une huile brunâtre. Cette dernière, en suspension dans le chloroforme, est ajoutée à 30 g de pentachlorure de phosphore, puis chauffée 2 heures à 80°. La solution chloroformée est lavée plusieurs fois à l'eau glacée puis distillée. Nous isolons ainsi 10 g d'un liquide incolore, lacrymogène, qui est le chlorure d'allylesulfonyle (Rdt = 75 %).

$$CH_2=CHCH_2SO_2Cl$$

$E_1 = 65^{\circ}$ $\quad n_D^{20} = 1,4732$ $\quad d_4^{20} = 1,334$

Ces valeurs correspondent à celles données par BELOUS et POSTOVSKII (92).

b) Sulfonamides

Nous faisons barboter l'ammoniac sec dans 2 g de chlorure de sulfonyle en solution dans l'éther ; il se forme un abondant précipité. Après essorage et évaporation de l'éther, nous obtenons des cristaux incolores d'allylsulfonamide : $CH_2=CHCH_2SO_2NH_2$, recristallisé dans le benzène : F = 41-42°, $F_{litt.}$ = 42° (92).

D'une manière analogue, nous avons préparé l'allylsulfonanilide, F = 61-62° ; $F_{litt.}$ = 62° (92).

RESUME ET CONCLUSION

Par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur les vinyl et allyltrialcoylsilanes, nous observons la scission de la liaison silicium-carbone du système insaturé.

Cette désilylation par $ClSO_3Si(CH_3)_3$ qui correspond à une réaction de substitution électrophile, a lieu préférentiellement aux réactions d'addition sur la liaison éthylénique.

Des réactions de substitution de ce type peuvent être réalisées à partir des oléfines non siliciées : citons en particulier la sulfonation par le "dioxanne, SO_3".

Les produits obtenus par sulfonation des alcènylsilanes au moyen du chlorosulfonate de triméthylsilyle sont des esters siliciés d'acides éthyléniques sulfoniques formés par insertion de SO_3 au niveau d'une liaison carbone-silicium. A notre connaissance, ces sulfonates siliciés éthyléniques n'ont pas été décrits.

Cette réaction peut donc être considérée comme une bonne méthode d'obtention des acides éthyléniques sulfoniques puisque ceux-ci peuvent être obtenus facilement par hydrolyse des sulfonates siliciés. Nous avons ainsi synthétisé l'acide méthyl-2 propène-1 sulfonique et ses dérivés qui n'avaient pas été décrits.

Pour expliquer la formation de ces esters sulfoniques siliciés, nous avons proposé divers mécanismes ; nous avons retenu entre autres l'hypothèse d'un mécanisme faisant intervenir l'agent sulfonant $ClSO_3Si(CH_3)_3$ sous une forme d'adduit de SO_3, par analogie avec les données concernant la sulfonation des oléfines par un autre adduit : le "dioxanne, SO_3".

QUATRIEME PARTIE

SULFONATION DES ALCYNES α-SILICIES

INTRODUCTION

Les dérivés acétyléniques comportant un groupement organosilicique en α de la triple liaison peuvent donner lieu à deux types de réactions : des additions à la triple liaison ou des réactions de scission de la liaison carbone acétylénique-silicium.

Parmi les réactions du premier type, nous citerons l'addition d'hydrogène (94), de silanes (95) ou d'halogènes. Ainsi avec le brome on obtient le dérivé dibromé éthylénique (96) :

$$\Sigma C{\equiv}CSiR_3 + Br_2 \longrightarrow \Sigma BrC{=}CBrSiR_3$$

(Σ = H, CH_3, SiR_3, C_6H_5)

La fixation d'une deuxième molécule de brome peut avoir lieu dans certains cas, mais elle est généralement suivie d'une débromhydratation (97).

$$CH_3C{\equiv}CSi(C_2H_5)_3 + 2Br_2 \xrightarrow{-\ HBr} CH_2{=}CBrCBr_2Si(C_2H_5)_3$$

Les hydracides halogénés donnent également une réaction d'addition à la triple liaison (98).

Signalons cependant que l'hydratation de la liaison acétylénique dans les alcynes α-siliciés n'a pas été réalisée jusqu'à ce jour (95).

Les réactions de scission de la liaison C-Si ont lieu sous l'action des agents nucléophiles ou électrophiles.

Dans le premier cas,on peut citer l'hydrolyse basique (99) ou l'action des organométalliques (100).

En ce qui concerne les scissions par les réactifs électrophiles, il faut signaler les réactions d'hydrolyse en milieu sulfurique (101), la scission par l'acide chlorhydrique

dans l'acide acétique (102) ou par l'acide perchlorique dans le méthanol (103), les dérivés arylés étant généralement plus facilement scindés que les dérivés alcoylés (95).

$$\Sigma C{\equiv}CSiR_3 \xrightarrow[H_2O]{H^+} \Sigma C{\equiv}CH + R_3SiOH$$

Les alcynes α-siliciés réagissent également avec les chlorures ou anhydrides d'acides en présence de chlorure d'aluminium suivant la réaction ci-dessous (104), qui constitue une bonne méthode de synthèse des cétones α-acétyléniques.

$$\Sigma C{\equiv}CSiR_3 + R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \xrightarrow{AlCl_3} \Sigma C{\equiv}C\overset{O}{\overset{\|}{C}}R' + R_3SiCl$$

A notre connaissance, aucune sulfonation des alcynes α-siliciés n'a été décrite, exceptée une communication privée de EABORN et Coll. (49) relative à une réaction entre l'anhydride sulfurique et le phényléthynyltriméthylsilane.

Par analogie avec les résultats obtenus avec les arylsilanes ou les vinylsilanes, nous pouvions attendre une réaction d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de la liaison ≡C-Si, mais a priori, nous ne pouvions écarter totalement la possibilité d'addition à la triple liaison sans scission de la liaison carbone-silicium.

Une réaction du type insertion de SO_3 laisse prévoir la formation de dérivés siliciés d'acides sulfoniques α-acétyléniques, composés qui à notre connaissance n'ont donné sujet, jusqu'à ce jour, qu'à un nombre restreint de travaux.

Le premier acide sulfonique α-acétylénique a été décrit par KRAFT et HEIZMANN en 1900 (105). Il s'agit de l'acide hexadécyne-1 sulfonique, obtenu par nitration, en présence d'acide sulfurique concentré, de l'hexadecyne-1. Cependant, les auteurs ne donnent comme preuve de la structure que les résultats de l'analyse élémentaire et on peut faire quelques réserves sur l'obtention de ce composé.

Il faut attendre 1954 pour trouver de nouveaux travaux sur les dérivés sulfoniques α-acétyléniques. RONDESTVEDT (106) tente de préparer les dérivés sulfoniques du phényléthynyle par action du "dioxanne, SO_3" sur ce dernier ou ses dérivés métallés ou par débromhydratation du chlorure d'α-bromostyrène sulfonyle, mais sans succès ; de même avec le chlorure d'α-bromoéthylènesulfonyle, il ne peut isoler à l'état pur le chlorure d'acétylènesulfonyle attendu.

En 1955, DOMBROVSKY et PRILUTSKII (107), reprenant la sulfonation des alcynes par le "dioxanne, SO_3", synthétisent les sels métalliques (Na, Ba) des acides acétylènesulfonique et hexyne-1 sulfonique. Cependant, les dérivés correspondants du phényléthynyle ne peuvent être obtenus.

Par action du chlorure de sulfuryle sur le magnésien de l'acétylène, GLASTHEIN et SOBOROVSKII, en 1960 (108), obtiennent avec de faibles rendements le chlorure de chloroacétylènesulfonyle. Cependant, BHATTACHARYA, EABORN et WALTON (109) utilisant cette méthode, ne peuvent préparer le chlorure de phényléthynylsulfonyle.

Récemment (1966), CARPINO et RYNBRANDT (110) signalent la formation du chlorure de propynyl-1 sulfonyle à partir d'une sulfone éthylénique cyclique.

Enfin, l'acide diméthylamino-3 propynyl-1 sulfonique a été décrit dans un brevet (5).

Nous étudierons successivement la sulfonation de divers alcynes α-siliciés : $\Sigma C{\equiv}CSiR_3$ dans lesquels Σ et R sont différents, en utilisant deux agents de sulfonation : le chlorosulfonate de triméthylsilyle et le "dioxanne, SO_3". Nous constaterons que le type de réaction observée est lié à la nature du substituant Σ (111), (112). Nous exposerons tout d'abord nos résultats expérimentaux puis nous discuterons des mécanismes permettant d'expliquer les réactions; enfin, nous décrirons les différents composés obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I

R E S U L T A T S

Nous étudierons tout d'abord la sulfonation de divers alcynes α-siliciés par le chlorosulfonate de triméthylsilyle, puis nous envisagerons la sulfonation de quelques-uns de ces composés par le "dioxanne, SO_3".

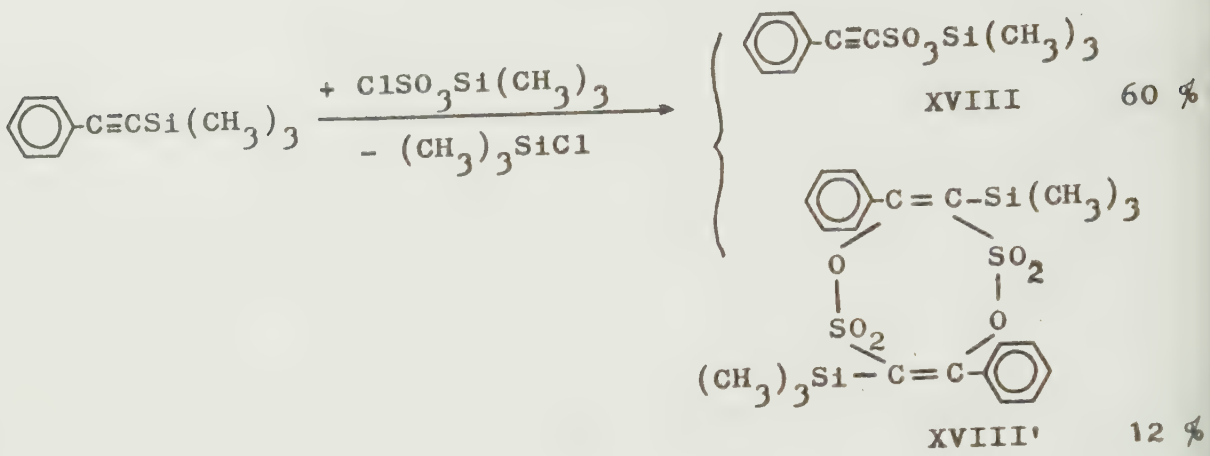
Les produits obtenus seront identifiés par voie chimique : analyse de leurs dérivés d'hydrolyse, réaction d'addition et par voie physicochimique : infrarouge et R.M.N..

A - SULFONATION PAR LE CHLOROSULFONATE DE TRIMETHYLSILYLE

1° - PHENYLETHYNYLTRIMETHYLSILANE

La réaction a lieu à température ambiante ; il se forme d'une part du triméthylchlorosilane, d'autre part des dérivés sulfoniques siliciés. Le produit principal est un dérivé d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de la liaison (C≡C-Si) : le phényléthynylsulfonate de triméthylsilyle. Nous obtenons également un composé d'addition de SO_3 à la triple liaison sans scission de la liaison carbone-silicium.

L'équation de la réaction est la suivante :



Identification du composé XVIII

EABORN et coll. (49) avaient simplement signalé la formation du composé XVIII. Pour notre part, nous l'avons isolé, puis identifié.

a) Recoupement de structure

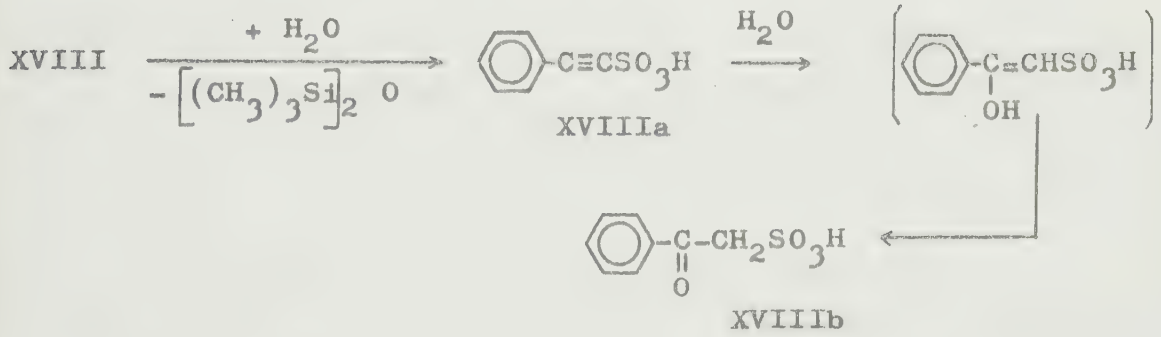
Cette méthode qui consiste à comparer le sulfonate silicié synthétisé par notre méthode avec le même dérivé obtenu par silylation de l'acide sulfonique ne peut être utilisée en série acétylénique puisque les acides sulfoniques α-acétyléniques ne sont pas connus.

b) Hydrolyse

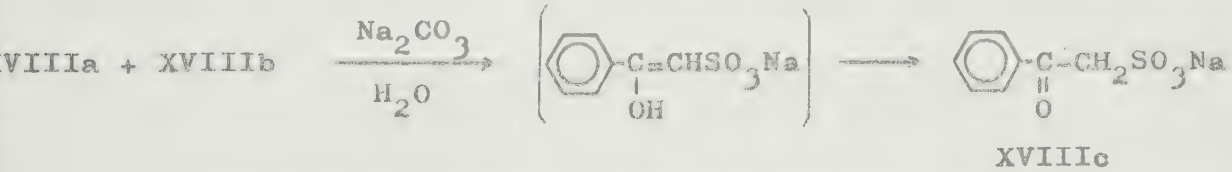
La réaction d'hydrolyse, caractéristique des esters sulfoniques siliciés, permet de les caractériser en identifiant d'une part l'acide sulfonique, d'autre part le silanol ou le siloxane formé.

L'hydrolyse de XVIII conduit à un liquide huileux, soluble dans l'eau, dont le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques de la triple liaison et d'un groupement carbonyle. L'examen du spectre R.M.N. montre qu'il s'agit vraisemblablement d'un mélange d'acides phényléthynylsulfonique et benzoylméthanesulfonique qui n'ont pu être séparés.

La formation de ce dernier s'explique par une hydratation de la triple liaison, selon les équations suivantes :



Par neutralisation du mélange de ces deux acides au moyen d'une solution de Na_2CO_3, nous obtenons un solide qui correspond en presque totalité au benzoylméthanesulfonate de sodium. L'hydratation de la triple liaison, partielle au cours de l'hydrolyse, devient prépondérante en milieu basique.

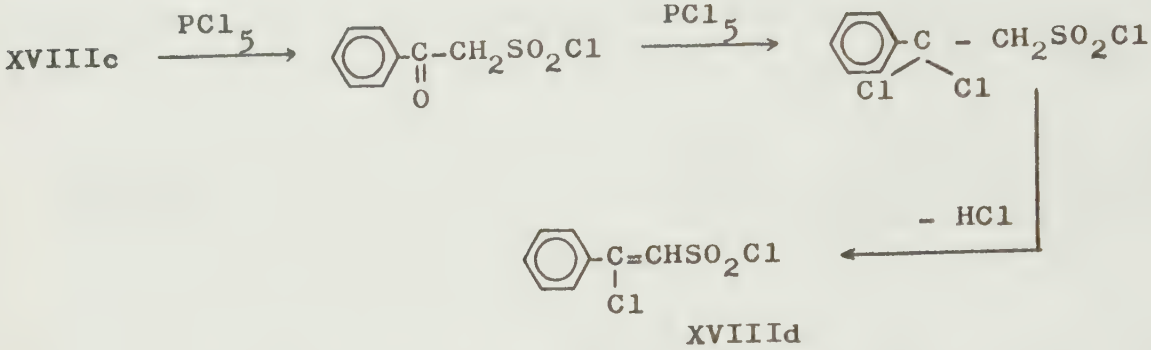


Par sulfonation du phényléthynyle au moyen du "dioxanne,SO_3", puis neutralisation du mélange réactionnel par la soude, DOMBROVSKY et PRILUTSKII (107) avaient également obtenu le benzoylméthanesulfonate de sodium.

Ce composé étant toutefois peu connu, nous avons étudié quelques-unes de ses propriétés chimiques.

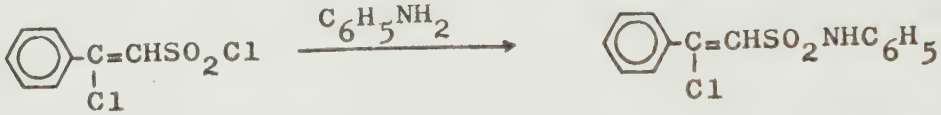
Il donne des dérivés cristallisés avec le chlorhydrate de s.benzylthiouronium ou le chlorhydrate de p. toluidinium.

Il réagit sur le pentachlorure de phosphore pour donner plusieurs dérivés chlorés dont le plus important est le chlorure de chloro-2 phényl-2 éthylènesulfonyle, vraisemblablement formé au cours des réactions suivantes :



XVIIId

A partir de ce dernier, on prépare facilement le sulfonanilide correspondant.



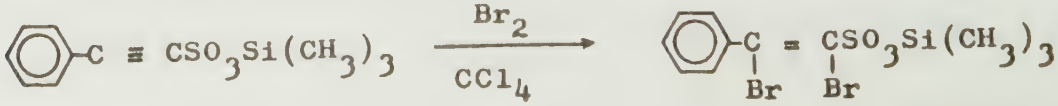
XVIIIe

c) Réactions d'addition

Une autre méthode d'identification du composé XVIII consiste à étudier les produits d'addition à la triple liaison.

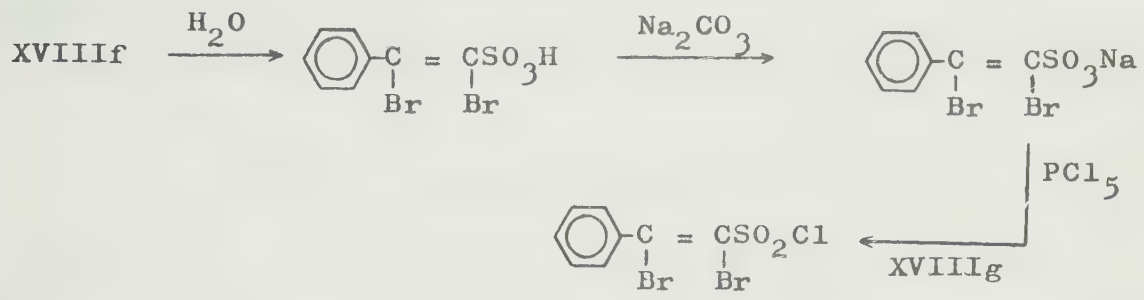
α - Action du brome :

Le brome en solution dans CCl_4 réagit à froid pour donner le dibromo-1,2 phényl-2 éthylènesulfonate de triméthylsilyle avec un rendement quasi-quantitatif.



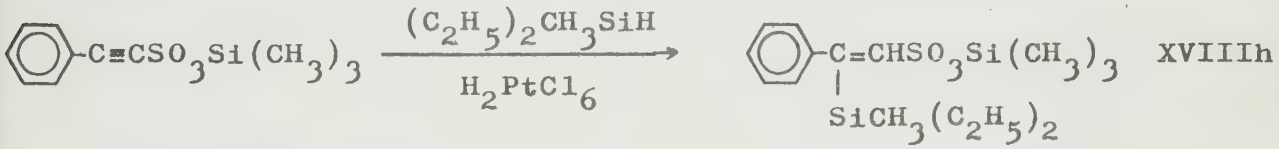
XVIIIf

Par hydrolyse nous obtenons l'acide dibromé éthylénique correspondant, caractérisé par son chlorure de sulfonyle :



β) Action des silanes

Nous savons que les silanes s'additionnent aux liaisons multiples en présence de divers catalyseurs. Avec le diéthylméthylsilane et l'acide chloroplatinique, nous obtenons le dérivé d'addition à la triple liaison.



L'hydrolyse de ce sulfonate silicié conduit à un acide sulfonique C-silicié soluble dans l'eau, qui à notre connaissance n'avait pas été décrit. Il a été caractérisé par son sel de s.benzylthiouronium et son chlorure de sulfonyle.

En résumé, les renseignements fournis tant par l'hydrolyse que par les réactions d'addition sont de bons indices de la structure du phényléthynylsulfonate de triméthylsilyle. L'étude des spectres infrarouge et R.M.N. confirme cette dernière.

d) Infrarouge

Nous notons les principales bandes caractéristiques suivantes :

- $Si(CH_3)_3$ à 1260, 850 et 760 cm^{-1}
- SO_2 à 1365 et 1180 cm^{-1}
- $\nu C\equiv C$ à 2195 cm^{-1}

e) R.M.N.

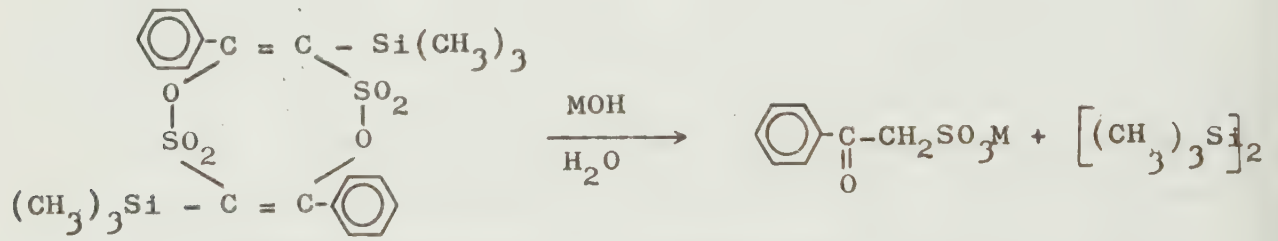
Le spectre R.M.N. comprend deux groupes de signaux : l'un à 0,48 ppm qui correspond aux protons du groupement $Si(CH_3)_3$, l'autre centré à 7,5 ppm attribuable aux protons aromatiques.

Identification du composé XVIII'

Ce composé se présente sous la forme d'un solide non décomposé par l'eau ; il ne comporte donc pas le groupement SO_3SiR_3. Il correspond à un nouveau type de dérivés sulfoniques dont l'étude chimique et physicochimique sera abordée dans un chapitre ultérieur. On peut noter cependant quelques-unes de ses caractéristiques.

a) Action des bases

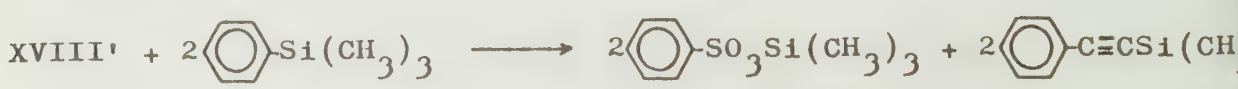
Par action de la soude ou la potasse en solution aqueuse ou alcoolique, à chaud, on obtient les sels métalliques de l'acide benzoylméthanesulfonique :

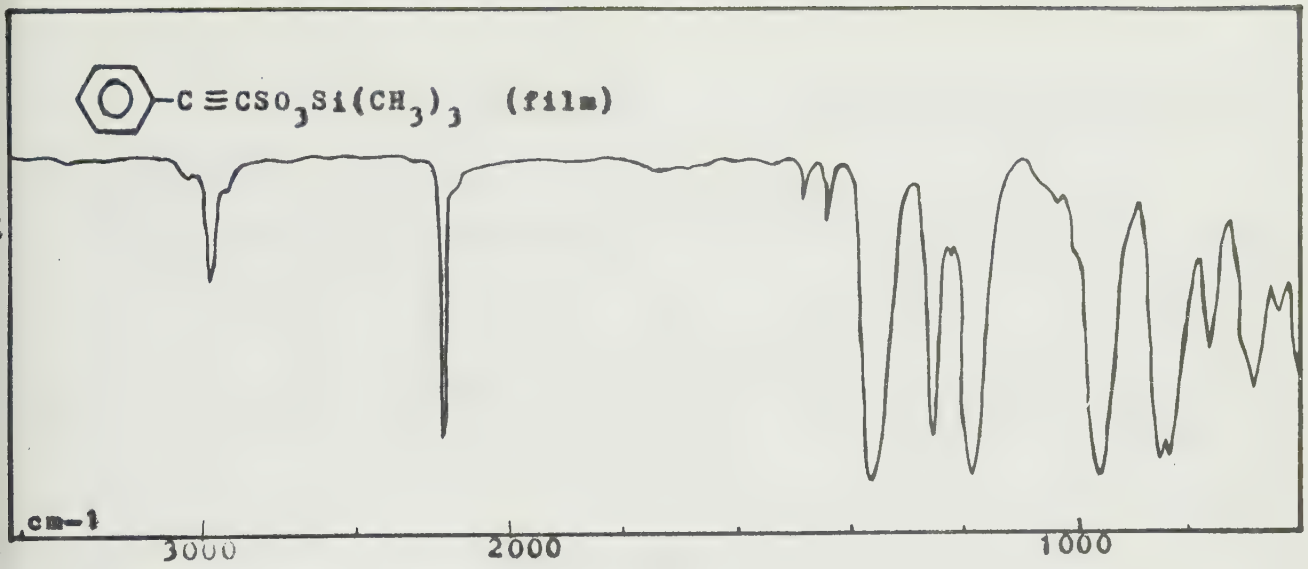


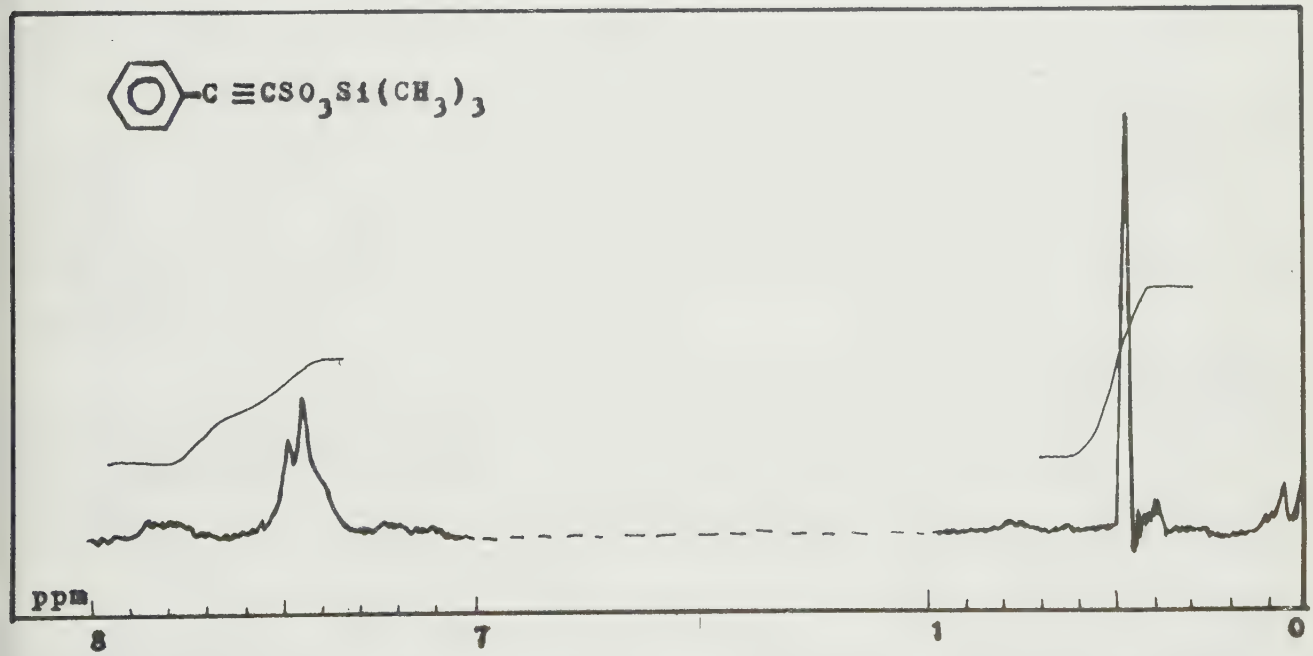
XVIII' M = Na, K

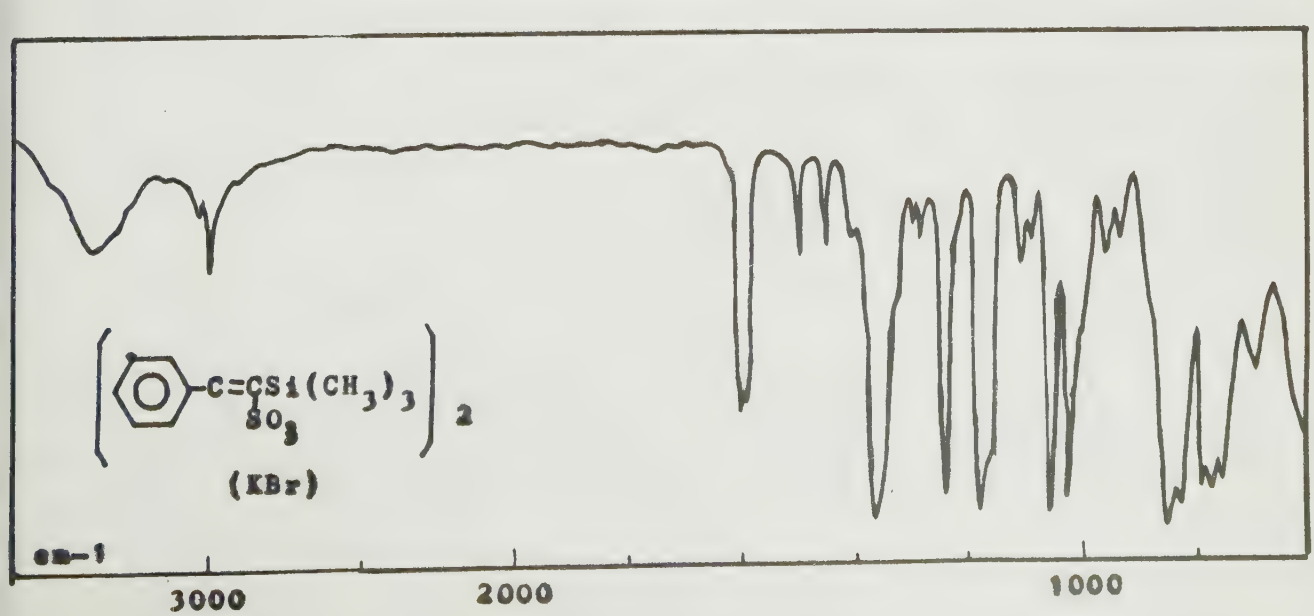
b) Réaction de désulfonation

XVIII' réagit sur le phényltriméthylsilane pour donner le phénylsulfonate de triméthylsilyle avec régénération de l'alcyne silicié de départ. Cette réaction montre le caractère particulier des groupements SO_3.




C≡CSO3Si(CH3)3 (film)
cm-1
3000
2000
1000


C≡CSO3Si(CH3)3
ppm
8
7
1
0


C=CSi(CH3)3
SO3
2
(KBr)
cm-1
3000
2000
1000

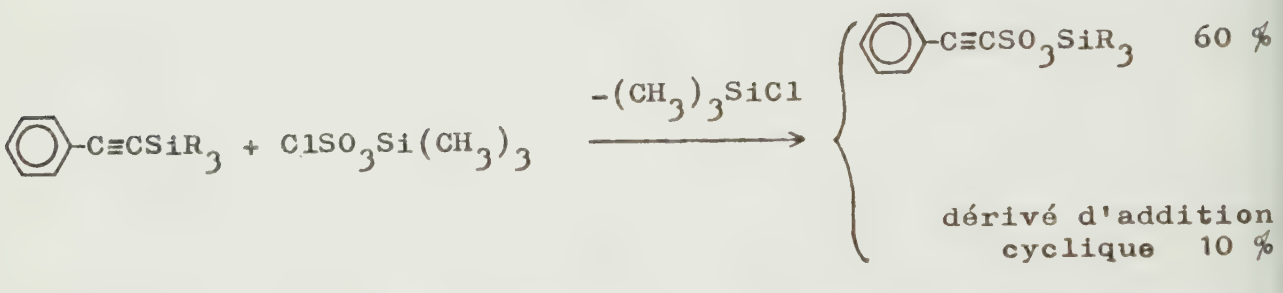
c) Spectre infrarouge

Le spectre infrarouge est en accord avec la structure proposée. On note les bandes caractéristiques suivantes :

- $Si(CH_3)_3$ à 1255, 850 et 760 cm^{-1}
- SO_2 à 1375 et 1180 cm^{-1}
- $\nu_{C=C}$ à 1600 cm^{-1}

2° - AUTRES PHENYLETHYNYLSILANES

Avec les dérivés diéthylméthyl et triéthylsiliciés, nous observons des réactions analogues et formation des mêmes types de composés.



Ils ont été identifiés comme les dérivés triméthylsiliciés.

Par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur les phényléthynylsilanes, il se forme donc principalement les sulfonates siliciés α-acétyléniques. Toutefois, du fait de l'hydratation de la triple liaison au cours de l'hydrolyse, nous n'avons pu obtenir l'acide phényléthynylsulfonique.

3° - CHLORO-3 PROPYNYL-1 TRIMETHYLSILANE

Ce composé réagit sur le chlorosulfonate de triméthylsilyle pour donner une réaction identique à celle observée dans le cas des arylacétyléniques siliciés. Outre le triméthylchloro-

silane, nous obtenons le chloro-3 propynyl-1 sulfonate de triméthylsilyle :

$$ClCH_2C{\equiv}CSi(CH_3)_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-(CH_3)_3SiCl} \underset{XIX}{ClCH_2C{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3}$$

A notre connaissance, ce composé n'avait pas été signalé ni d'ailleurs aucun dérivé de l'acide chloro-3 propynylsulfonique.

Identification de XIX

a) Hydrolyse

La méthode qui consiste à hydrolyser l'ester sulfonique silicié et à étudier les dérivés ainsi formés présente les mêmes inconvénients que précédemment : en effet, on obtient un mélange d'acide sulfonique α-acétylénique et d'acide sulfonique cétonique qui n'ont pu être séparés.

La neutralisation par Na_2CO_3 conduit à un composé solide constitué en grande partie par du chloro-3 propanone-2 sulfonate de sodium. L'hydratation de la liaison acétylénique, partielle au cours de l'hydrolyse, devient prépondérante en milieu alcalin :

$$\underset{XIX}{ClCH_2C{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3} \xrightarrow[-\left[(CH_3)_3Si\right]_2O]{H_2O} \left(\underset{XIXa}{ClCH_2C{\equiv}CSO_3H} + \underset{XIXb}{ClCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2SO_3H} \right)$$

$$\left(\underset{XIXb}{ClCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2SO_3H} \right) \xrightarrow[H_2O]{Na_2CO_3} \underset{XIXc}{ClCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2SO_3Na}$$

Le composé XIXc se présente sous forme d'hydrates dont les compositions centésimales exactes n'ont pu être précisées.

Notons également qu'il ne donne pas de dérivé cristallisé avec le chlorhydrate de benzylthiouronium.

Le chloro-3 propanone-2 sulfonate de sodium réagit sur le pentachlorure de phosphore pour donner plusieurs dérivés sulfoniques chlorés dont le plus important est le chlorure de dichloro-2,3 propène-1 sulfonyle, vraisemblablement formé au cours des réactions suivantes :

$$\text{XIXc} \xrightarrow{PCl_5} ClCH_2\underset{Cl\ Cl}{C}-CH_2SO_2Cl \xrightarrow{-\ HCl} ClCH_2\underset{Cl}{C}=CHSO_2Cl$$

XIXd

La voie chimique ne paraît pas suffisante pour caractériser le dérivé sulfonique silicié α-acétylénique XIX. La physicochimie permet plus aisément l'identification de ce dernier.

b) Infrarouge

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques suivantes :

$Si(CH_3)_3$ à 1362, 850 et 760 cm^{-1}

SO_2 à 1370 et 1190 cm^{-1}

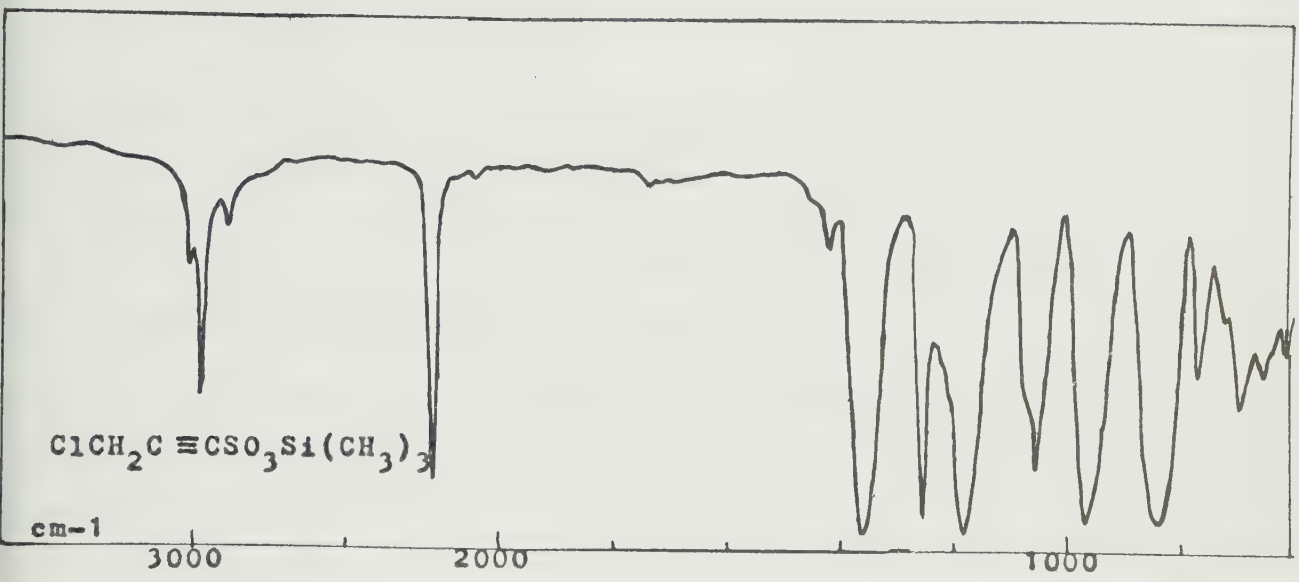
$\nu_{C\equiv C}$ à 2218 cm^{-1}

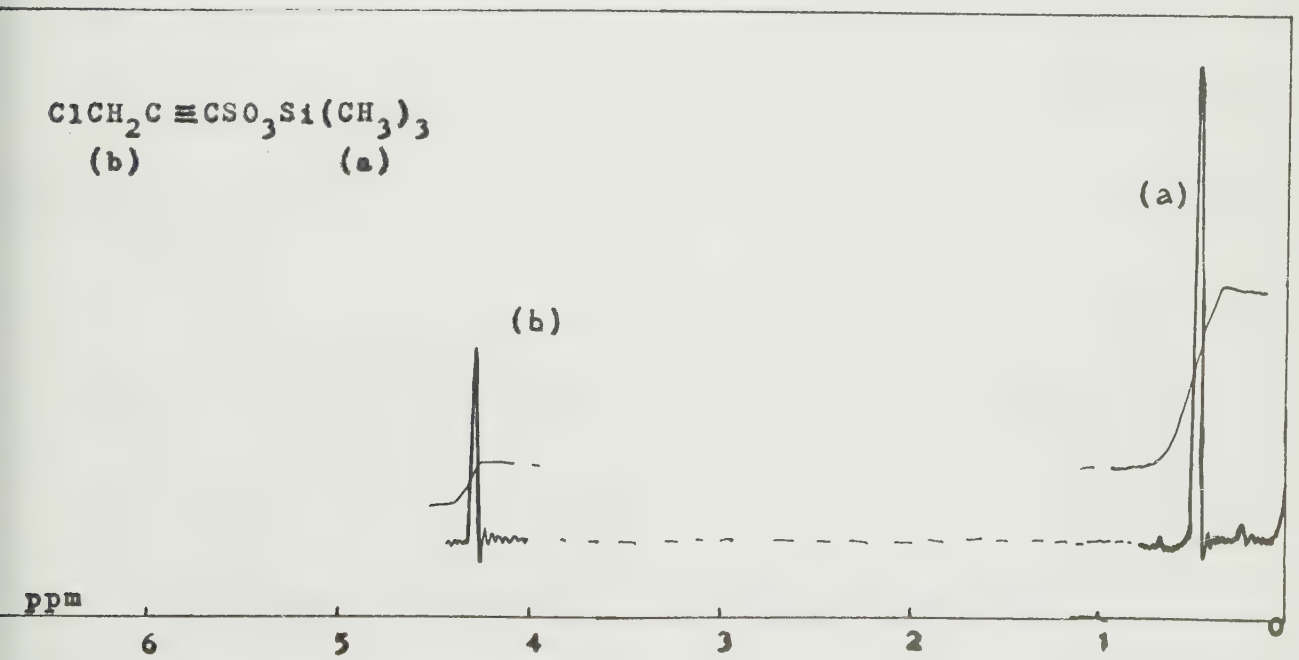
c) R.M.N.

La R.M.N. est également en accord avec la structure proposée :

$$\underset{(b)}{ClCH_2}C\equiv C\underset{(a)}{SO_3Si(CH_3)_3}$$

Nous notons à 0,48 ppm le signal des protons du groupement silicié (a) et à 4,25 ppm un singulet que nous pouvons attribuer aux protons du groupement chlorométhyle (b).


ClCH2C≡CSO3Si(CH3)3
cm-1
3000
2000
1000

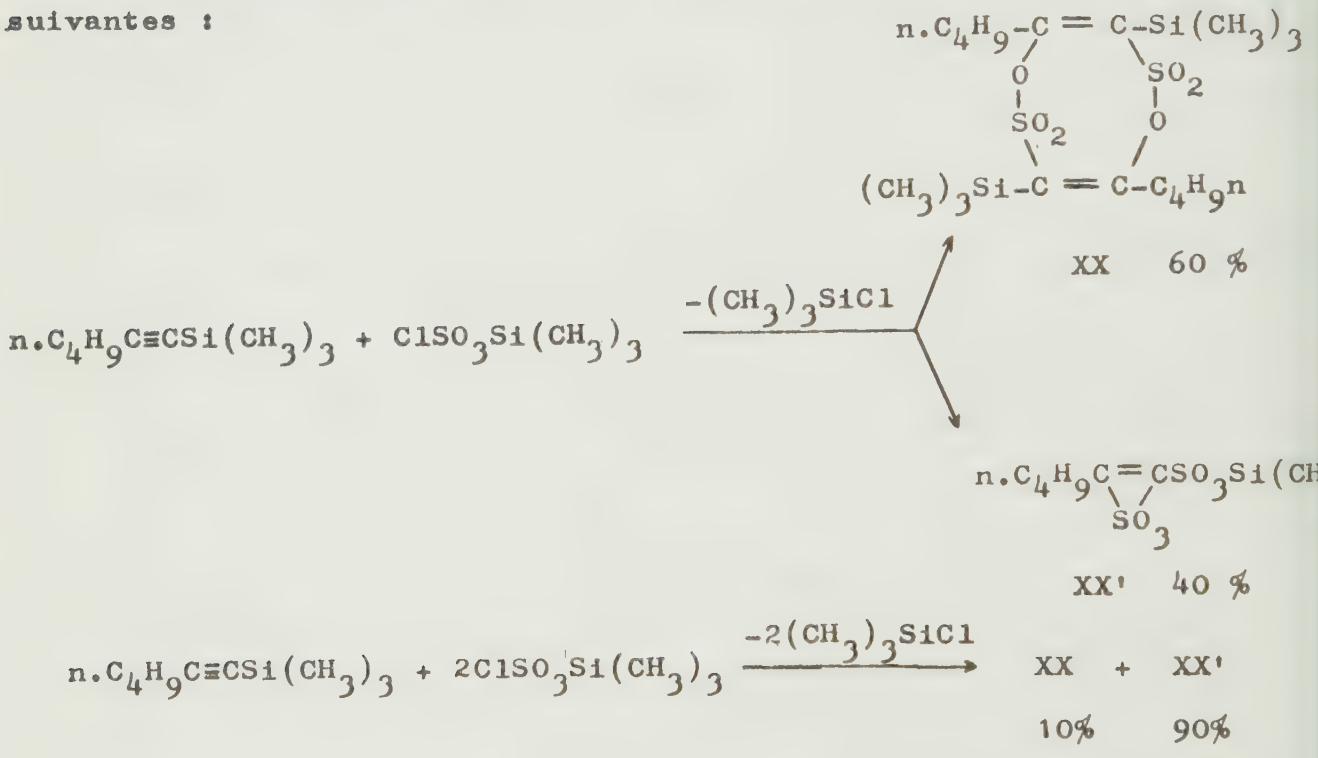

ClCH2C≡CSO3Si(CH3)3
(b)
(a)
(a)
(b)
ppm
6
5
4
3
2
1
0

4° - HEXYNYL-1 TRIMETHYLSILANE

Avec ce composé, les résultats sont très différents de ceux observés précédemment. Nous n'obtenons plus de sulfonates siliciés α-acétyléniques mais uniquement des dérivés d'addition de SO_3 à la triple liaison.

Lorsque les réactifs sont pris en quantité équimoléculaire, le produit principal est un composé sulfonique cyclique du type XVIII' ; il est accompagné d'un disulfonate silicié éthylénique qui devient prépondérant lorsqu'on utilise une quantité double d'agent sulfonant (par rapport à l'alcyne silicié de départ).

Suivant les conditions utilisées, nous avons les réactions suivantes :



$$n.C_4H_9C{\equiv}CSi(CH_3)_3 + 2ClSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-2(CH_3)_3SiCl} \underset{10\%}{XX} + \underset{90\%}{XX'}$$

A notre connaissance, ces dérivés n'avaient pas été signalés.

Identification du composé XX :

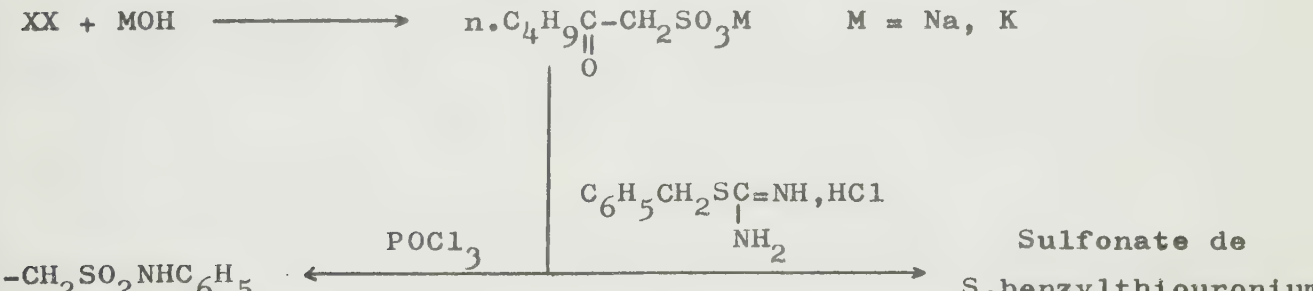
Dimère du triméthylsilyl-1 hexène-1,2 sultone*

a) Hydrolyse

XX ne réagit pas sur l'eau même à chaud ; ceci montre que cette molécule ne possède pas la fonction $SO_3Si(CH_3)_3$ très hydrolysable.

b) Action des bases

Le dérivé cyclique XX réagit sur la soude ou la potasse en solution aqueuse ou alcoolique pour donner l'hexaméthyldisiloxane et le sel de Na ou de K de l'acide hexanone-2 sulfonique qui a été caractérisé par ses dérivés cristallisés.



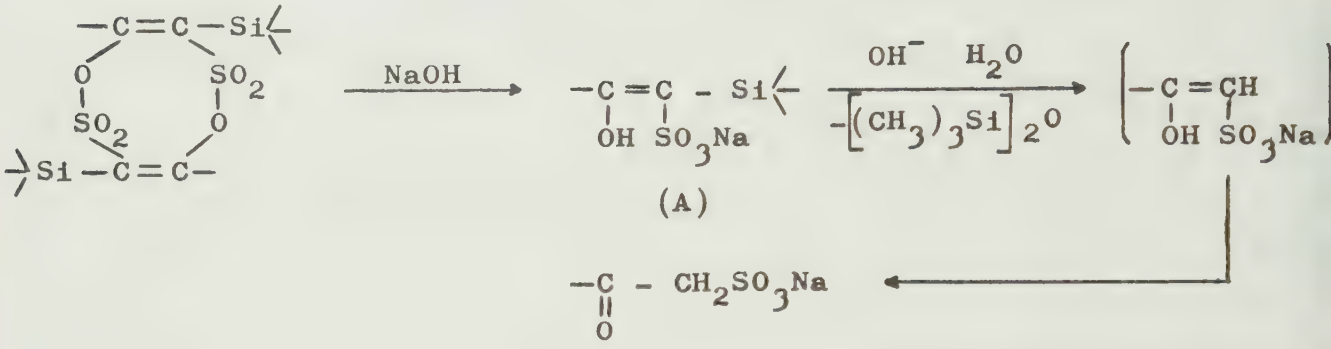
La réaction avec les bases correspond d'une part à une scission des liaisons C-Si, d'autre part à une hydratation de la liaison insaturée. On peut l'interpréter de trois manières :

α - La réaction peut débuter par une scission des liaisons C-O qui conduirait à un dérivé énolique (A) comportant un groupement silicié en α d'une fonction sulfonique. En présence d'ions OH^-

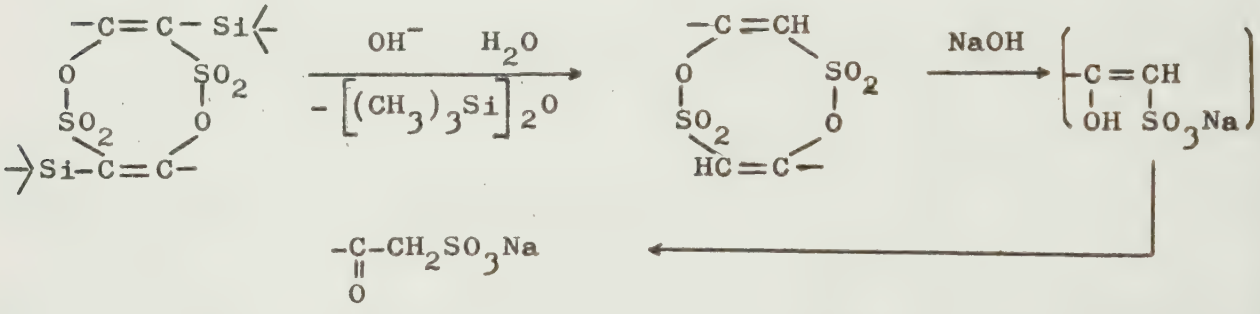
---

* : Pour désigner ce composé, nous avons considéré la forme monomère qui peut s'écrire de la manière suivante : $\left[n.C_4H_9C{=}CSi(CH_3)_3\right]$ qui est un sulfonate cyclique généralement appelé sultone dans lequel le groupement SO_3 est fixé sur les carbones 1 et 2.

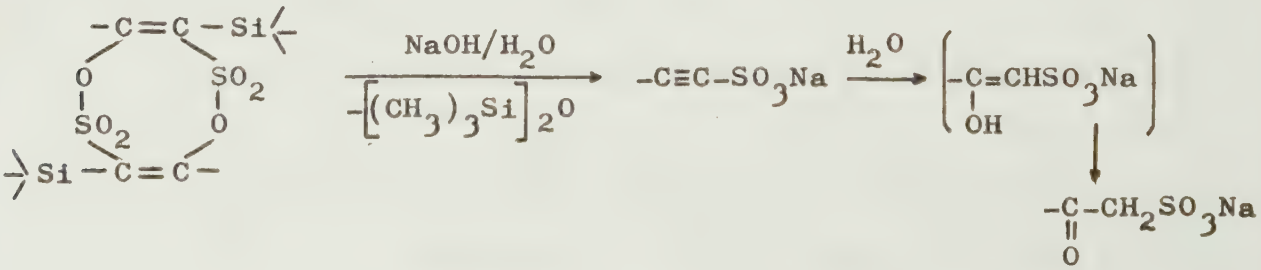
la liaison C-Si peut être hydrolysée à son tour pour donner un sulfonate énolique qui s'isomériserait en cétone.



β - Nous pouvons également envisager une scission préalable de la liaison C-Si et la formation d'un dérivé sulfonique non silicié qui serait saponifié à son tour.



γ - Enfin, on peut penser qu'il se forme un dérivé sulfonique α-acétylénique intermédiaire qui serait hydraté pour donner la cétone correspondante.



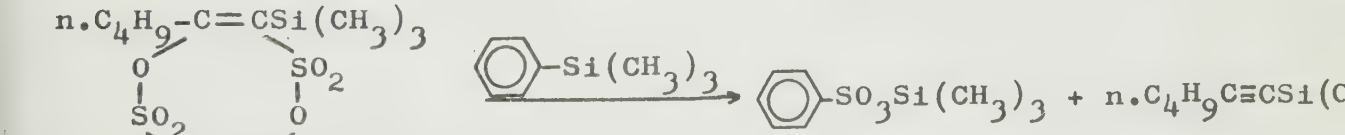
Une réaction de ce type permet de prévoir la formation du sel de sodium de l'acide hexyne-1 sulfonique qui a été décrit par DOMBROVSKY et PRILUTSKII (107). Pour notre part, nous n'avons jamais isolé ce composé, même dans les conditions précisées par les auteurs, ce qui rend peu vraisemblable cette interprétation.

c) Réactions d'addition

Le composé XX ne fixe pas l'hydrogène en présence des catalyseurs habituels d'hydrogénation. Il ne fixe pas le brome même à température élevée. Il est probable que la présence du groupe SO_3 désactive la double liaison ; l'encombrement stérique est par ailleurs important.

d) Réaction de désulfonation

Le composé XX réagit sur le phényltriméthylsilane pour donner, par perte d'un groupe SO_3, du phénylsulfonate de triméthylsilyle avec régénération de l'hexynyl-1 triméthylsilane de départ :



XX

On observe une réaction du même type avec la pyridine :

Ces réactions montrent le caractère particulier des groupements SO_3 du composé XX, qui peut être ainsi considéré comme un nouveau type d'adduit.

La perte de SO_3 et la formation du dérivé α-acétylénique silicié de départ sont des arguments importants dans la détermination de la structure de ce composé telle que nous l'avons envisagée. Celle-ci est confirmée par ailleurs par la physicochimie.

e) Spectrométrie de masse

Les résultats de la spectrométrie de masse sont en accord avec la structure de type dimère cyclique. Cependant la masse moléculaire trouvée par cette méthode n'est pas la masse M du composé mais M - 15 ce qui correspond à la perte d'un groupe méthyle ; toutefois ce départ d'un méthyle uni au silicium se rencontre fréquemment dans les dérivés organosiliciés.

f) Infrarouge

Le spectre infrarouge étudié en solution dans divers solvants présente les bandes caractéristiques suivantes :

- $Si(CH_3)_3$ à 1260, 850 et 760 cm^{-1}
- SO_2 à 1370 et 1142 cm^{-1}
- $\nu C=C$ bande intense à 1600 cm^{-1}

g) R.M.N.

Le spectre R.M.N. est en accord avec la structure proposée dont la forme monomère peut s'écrire de la manière suivante :

$$\left(\underset{(c)}{CH_3}\underset{(b)}{(CH_2)_2}\underset{(a)}{CH_2}-\underset{SO_3^-}{C}=C\underset{(d)}{Si(CH_3)_3} \right)_2$$

Nous notons à 0,40 ppm le signal des protons du groupement $Si(CH_3)_3$: (d). Vers 1 ppm, un massif qu'on peut attribuer aux hydrogènes (c) ; à 1,60 ppm, les protons (b), enfin vers 2,48 ppm, un massif qui correspond aux protons CH_2 en α de la double liaison (a).

Identification du composé XX'

Hexène-1 sultone-1,2 sulfonate de triméthylsilyle

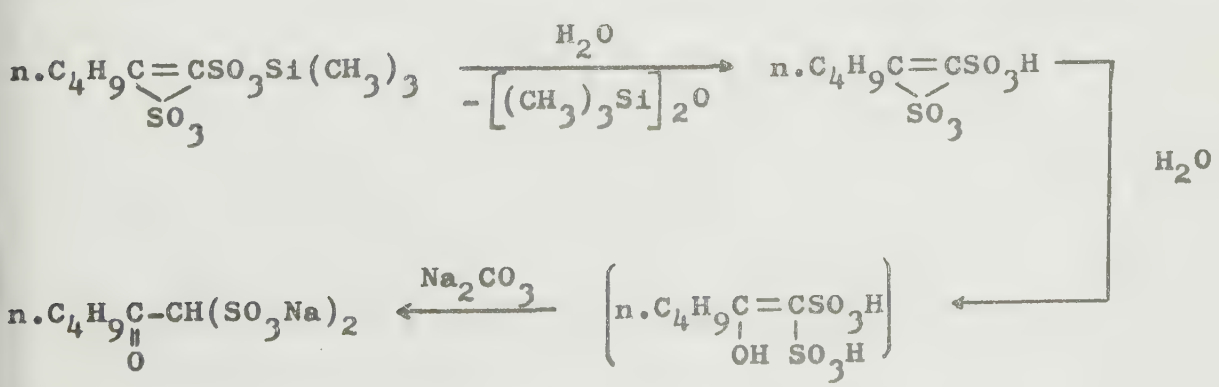
Ce composé peut être considéré comme le dérivé d'addition de SO_3 à la triple liaison de l'hexynyl-1 sulfonate de triméthylsilyle. Instable à la chaleur, il n'a pu être isolé à l'état pur ; de ce fait son identification n'a pas été facile. Cependant, les renseignements fournis par l'étude de ses propriétés chimiques et physicochimiques nous permettent de déterminer sa structure.

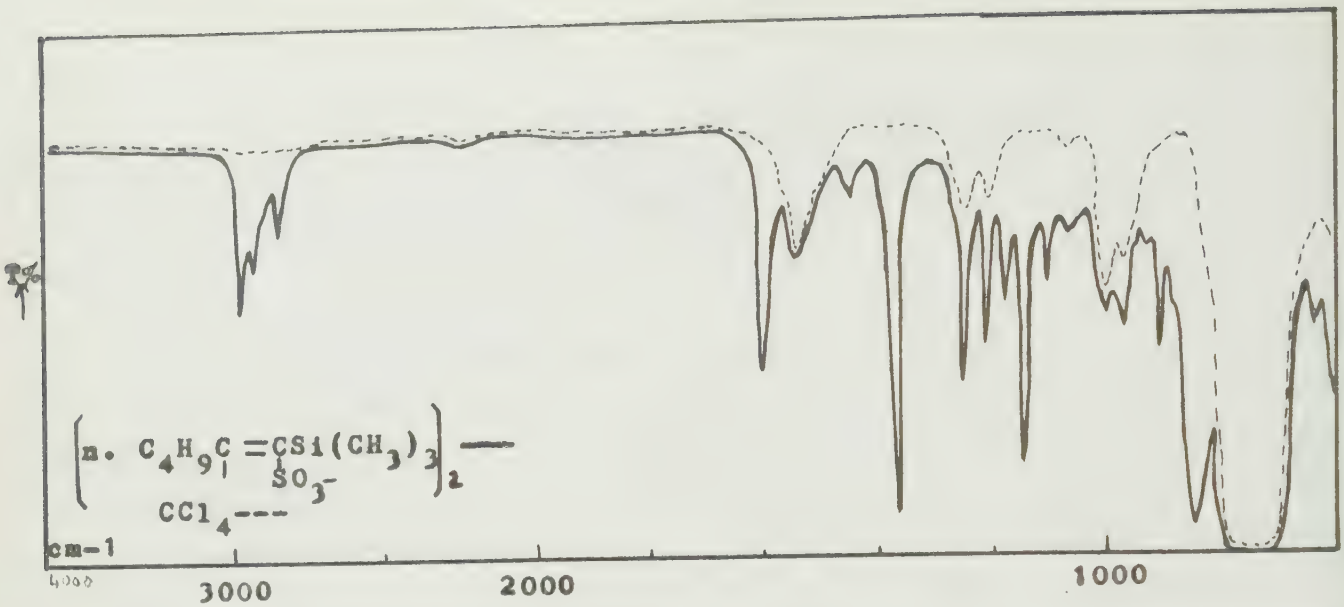
Nous pouvons déjà signaler que des composés de ce type ont pu être isolés dans le cas des dérivés tertiobutylés.

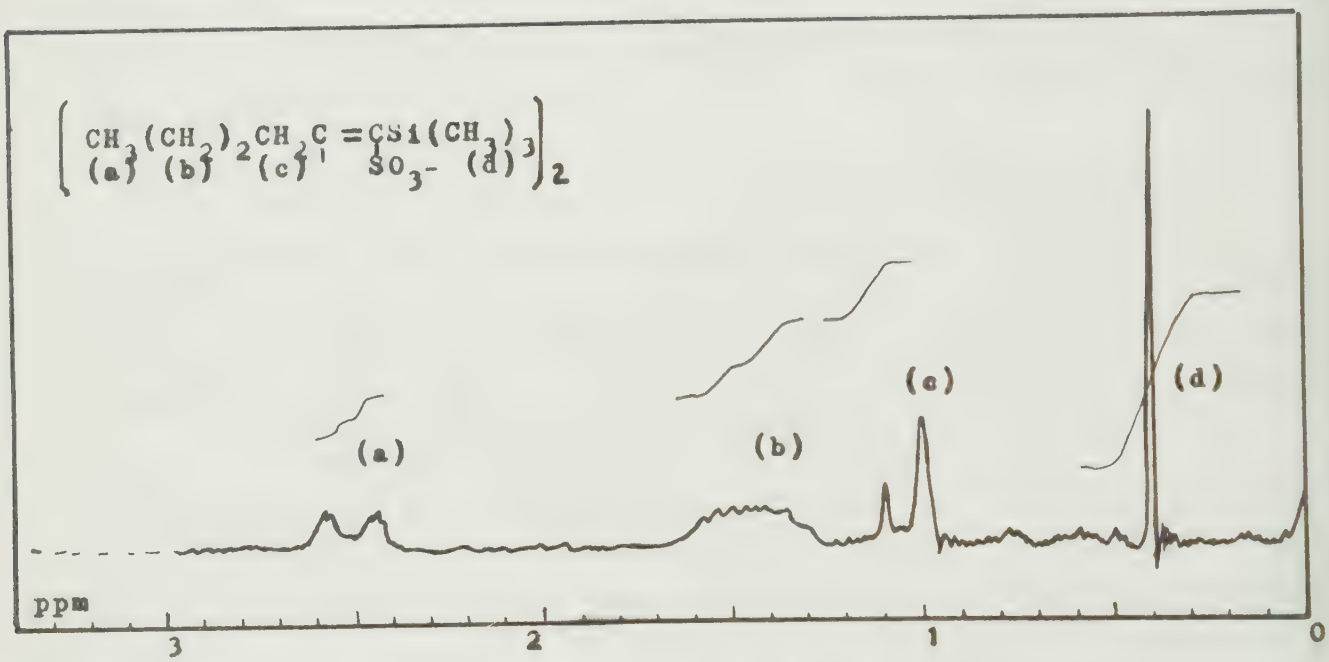
a) Produits d'hydrolyse

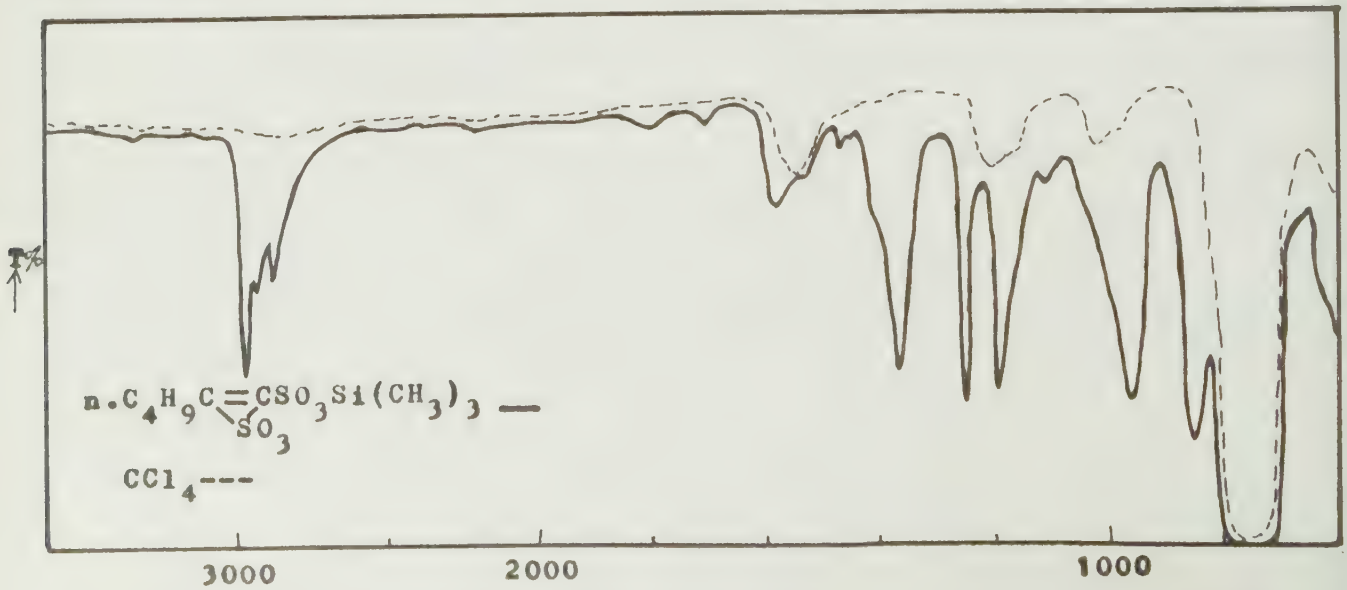
Par hydrolyse, nous obtenons une huile soluble dans l'eau, présentant en infrarouge une bande d'absorption caractéristique d'un groupement carbonyle. Elle a été identifiée à l'acide hexanone-2 gem disulfonique (isolé sous forme de sel de sodium).

La formation de cet acide correspond à une double hydrolyse : d'une part celle de la fonction ester sulfonique, d'autre part celle de la fonction sulfonique cyclique. Il y aurait ainsi formation d'un diacide énolique et celui-ci conduirait au dérivé cétonique.




T%
$\left[n.\ C_4H_9C(=CSi(CH_3)_3)SO_3^-\right]_2$ —
CCl_4---
cm-1
4000
3000
2000
1000


$\left[CH_3(CH_2)_2CH_2C(=CSi(CH_3)_3)SO_3^-\right]_2$
(a) (b) (c) (d)
(a)
(b)
(c)
(d)
ppm
3
2
1
0


T%
$n.C_4H_9C(=CSO_3Si(CH_3)_3)SO_3$ —
CCl_4---
3000
2000
1000

L'hexanone-2 disulfonate de sodium a été caractérisé par son sel de s.benzylthiouronium.

b) Réaction de désulfonation

Avec XX', on doit observer une réaction de désulfonation du même type que celle qui a lieu avec le composé XX ; en effet : il réagit sur le phényltriméthylsilane pour donner du phénylsulfonate de triméthylsilyle, ce qui indique la perte d'un groupement SO_3 ; le second terme de la réaction qui serait l'hexynyl-1 sulfonate de triméthylsilyle n'a pu être isolé car on observe une décomposition au cours de la distillation.

c) Infrarouge

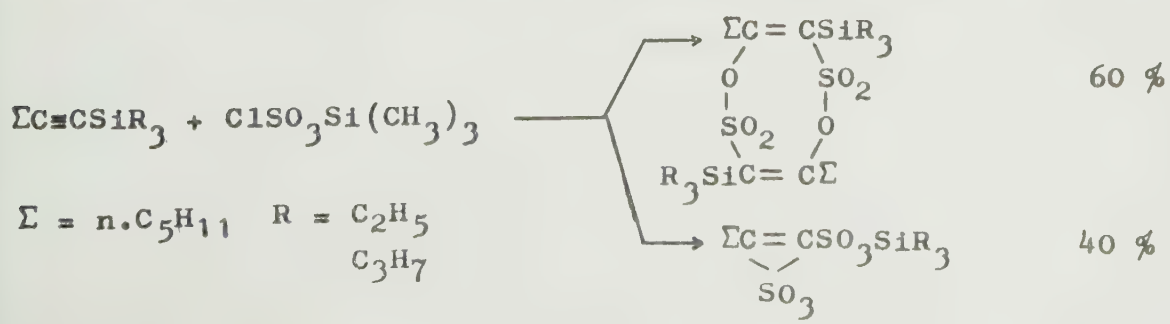
Sur le spectre infrarouge effectué à partir du produit brut, nous notons les bandes caractéristiques suivantes :

- $Si(CH_3)_3$ à 1260, 850 et 760 cm^{-1}
- SO_2 à 1365 et 1190 cm^{-1}
- $\nu C{\equiv}C$ à 1590 cm^{-1}.

Ces divers résultats, quoiqu'obtenus à partir d'un produit non purifié, sont en accord avec la structure proposée.

5° - AUTRES ALCYNYLSILANES ALIPHATIQUES LINEAIRES

Avec d'autres dérivés de formule générale $\Sigma C{\equiv}CSiR_3$ dans lesquels Σ est un groupement aliphatique saturé linéaire et R un groupement également aliphatique, nous observons des réactions analogues avec formation des deux types de produits.



Leur identification a été réalisée comme précédemment.

En résumé, lors de la sulfonation des alcynes siliciés linéaires par $ClSO_3Si(CH_3)_3$ on observe principalement des réactions d'addition de SO_3 sans scission de liaison carbone silicium. Il faut préciser que cette dernière réaction avait toujours lieu jusque là.

6° - DIMETHYL-3,3 BUTYNYL-1 TRIMETHYLSILANE

Quelles que soient les proportions respectives de $ClSO_3Si(CH_3)_3$ et de cet alcyne silicié, nous obtenons dans tous les cas un dérivé disulfonique XXI du même type que XX'.

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CSi(CH_3)_3 + 2ClSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-2(CH_3)_3SiCl} (CH_3)_3CC(SO_3)=CSO_3Si(CH_3)_3$$

XXI

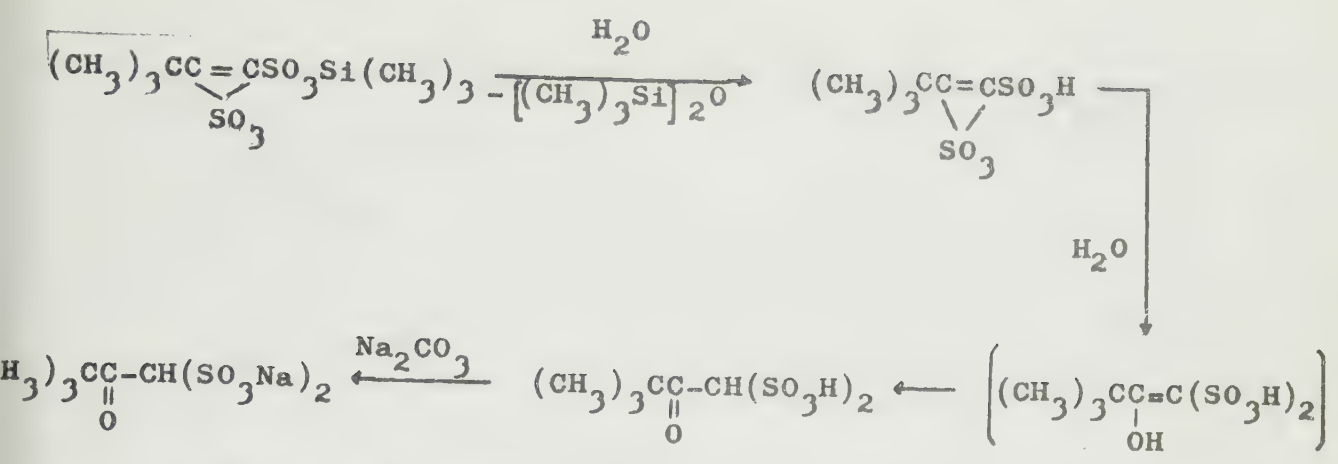
Il faut préciser que si nous n'avions pas pu isoler XX', nous avons obtenu facilement le dérivé ci-dessus à l'état pur ; à notre connaissance, ce composé n'avait pas été signalé.

Identification de XXI

Diméthyl-3,3 butène-1 sultone-1,2 sulfonate de triméthylsilyle

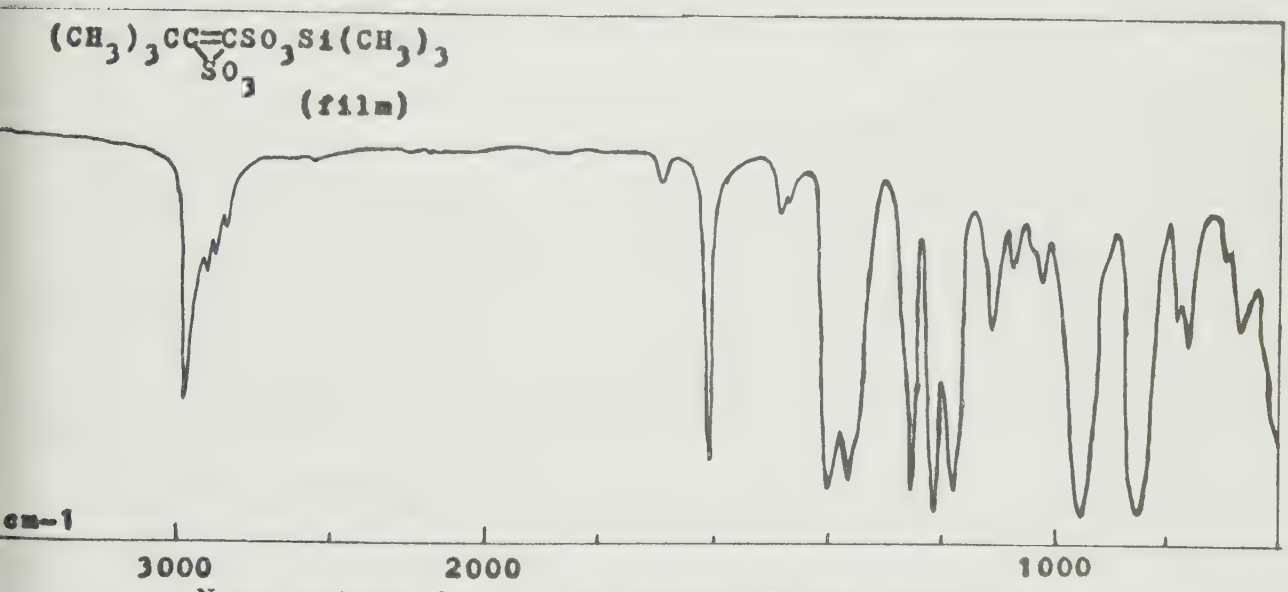
a) Produits d'hydrolyse

L'hydrolyse conduit à l'hexaméthyldisiloxane et à une huile soluble dans l'eau dont le spectre infrarouge montre la présence d'un groupement C=O. La neutralisation par Na_2CO_3 conduit au sel de sodium de l'acide diméthyl-3,3 butanone-2 gem disulfonique, identifié par ses dérivés cristallisés.



En plus de l'hydrolyse de la fonction ester sulfonique silicié, nous observons comme avec XX' une scission au niveau du groupement sulfonique cyclique. Il se forme ainsi un diacide énolique qui s'isomérise en dérivé cétonique.

b) Infrarouge



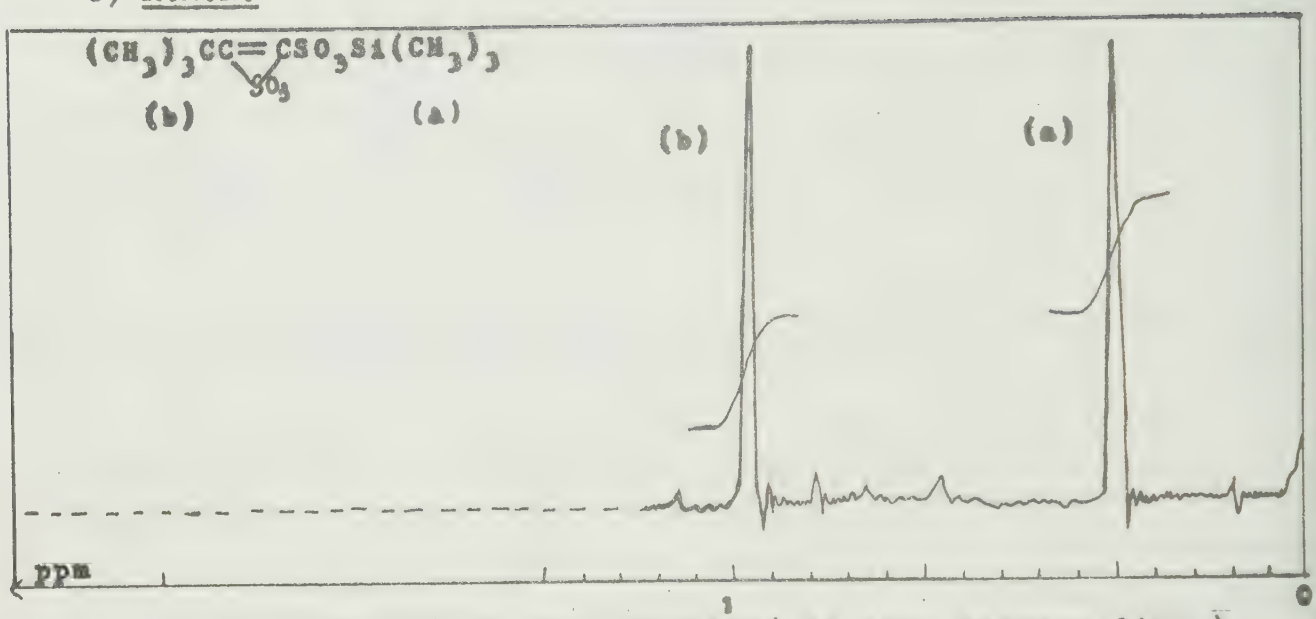
Nous notons les principales bandes caractéristiques :

$Si(CH_3)_3$ à 1260, 850 et 760 cm^{-1}

SO_2 : deux groupes de bandes : l'un à 1370 et 1185 cm^{-1} qui peut être attribué au groupement SO_2 de la fonction $SO_3Si(CH_3)_3$; l'autre à 1400 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} attribuable au vibrateur du groupement SO_3 sur la double liaison.

$\nu C=C$ à 1610 cm^{-1}.

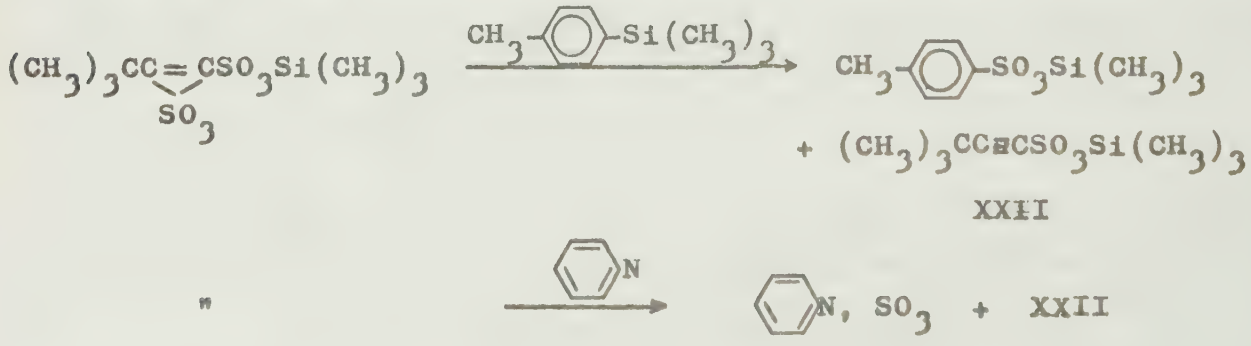
c) R.M.N.



Le spectre R.M.N. est constitué de deux signaux l'un à 0,5 ppm correspondant aux protons du groupement $Si(CH_3)_3$, l'autre à 1,45 ppm attribuable au groupement terticbutylique.

d) Réaction de désulfonation

Cette réaction caractéristique des dérivés d'addition de SO_3 à la triple liaison des alcynes α-siliciés conduit dans le cas de XXI au sulfonate silicié α-acétylénique correspondant.



Nous synthétisons ainsi le diméthyl-3,3 butynyl-1 sulfonate de triméthylsilyle, qui à notre connaissance n'avait pas été signalé.

Rappelons que dans des conditions identiques, nous n'avions pas pu isoler l'homologue linéaire.

Identification du composé XXII

a) Produits d'hydrolyse

Par hydrolyse, nous obtenons un solide soluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroforme, qui est l'acide diméthyl-3,3 butynyl-1 sulfonique sous forme d'hydrate à deux molécules d'eau. A notre connaissance, il s'agit de la première synthèse de ce composé.

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow[-\left[(CH_3)_3Si\right]_2O]{H_2O} \underset{\text{XXIIa}}{(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O}$$

L'hydrolyse des sulfonates siliciés α-acétyléniques obtenus jusqu'ici était en général accompagnée d'une hydratation de la triple liaison. Dans les mêmes conditions, cette dernière réaction n'a pas lieu avec le dérivé tertiobutylé.

On pourrait penser que la présence d'un groupe fortement donneur tel que $(CH_3)_3C$ augmenterait la densité électronique au niveau de la liaison acétylénique, ce qui favoriserait plutôt la réaction d'hydratation ; cependant il faut tenir compte d'une part de l'effet stérique de ce groupement, d'autre part de la possibilité de formation de liaisons hydrogène entre la triple liaison et les molécules d'eau de l'hydrate, ce qui la protégerait des réactions d'hydratation.

La structure sulfonique α-acétylénique du composé XXIIa est bien conservée puisqu'à partir de ce dernier il est possible d'obtenir à nouveau l'ester silicié de départ.

$$\underset{\text{XXIIa}}{(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O} \xrightarrow[-\ HCl]{+\ (CH_3)_3SiCl} \underset{\text{XXII}}{(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3} + \left[(CH_3)_3Si\right]_2O$$

Avec l'acide XXIIa, on observe les réactions caractéristiques des acides sulfoniques.

Il est neutralisé par les bases et donne le sel métallique correspondant, caractérisé sous forme de sel de S.benzylthiouronium :

$$\text{XXIIa} \xrightarrow{\text{NaOH}} (CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3Na$$

XXIIb

Par action du pentachlorure de phosphore soit sur l'acide, soit sur le sel de sodium, il se forme le chlorure de sulfonyle correspondant :

$$\text{XXIIa ou XXIIb} \xrightarrow{PCl_5} (CH_3)_3CC{\equiv}CSO_2Cl$$

XXIIc

La physicochimie confirme la structure de ces différents composés sulfoniques α-acétyléniques.

b) Masse moléculaire

La masse moléculaire du composé XXII déterminée par spectrométrie de masse est en accord avec la masse calculée.

c) Infrarouge

Sulfonate silicié XXII : Nous relevons les principales bandes caractéristiques :

- $Si(CH_3)_3$ à 1260, 850 et 760 cm^{-1}
- SO_2 à 1365 et 1180 cm^{-1}
- $\nu C{\equiv}C$: deux bandes qu'on retrouve en général dans les dérivés du tertiobutylacétylène :
  - l'une à 2221 cm^{-1} ;
  - l'autre à 2183 cm^{-1}.

Acide sulfonique XXIIa : Nous notons à 2182 cm^{-1} et 2219 cm^{-1} les deux bandes caractéristiques de la vibration $\nu C{\equiv}C$.

d) R.M.N.

Dérivé silicié XXII : $(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3$
(a) (b)

Le spectre R.M.N. est en accord avec cette structure ; nous notons deux signaux : un singulet à 0,45 ppm attribuable aux protons de $Si(CH_3)_3$ (b) ; un singulet à 1,30 ppm correspondant aux protons tertiobutyliques (a).

Acide sulfonique XXIIa : $(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3H,2H_2O$
(a) (b)

Sur le spectre réalisé dans D_2O, on note deux groupes de signaux : à 1,37 ppm un singulet attribuable aux protons (a) ; vers 4,77 ppm, un signal qu'on peut attribuer aux atomes d'hydrogène de l'eau d'hydratation (b).

7° - AUTRES DERIVES SILICIES DU TERTIOBUTYLACETYLENE

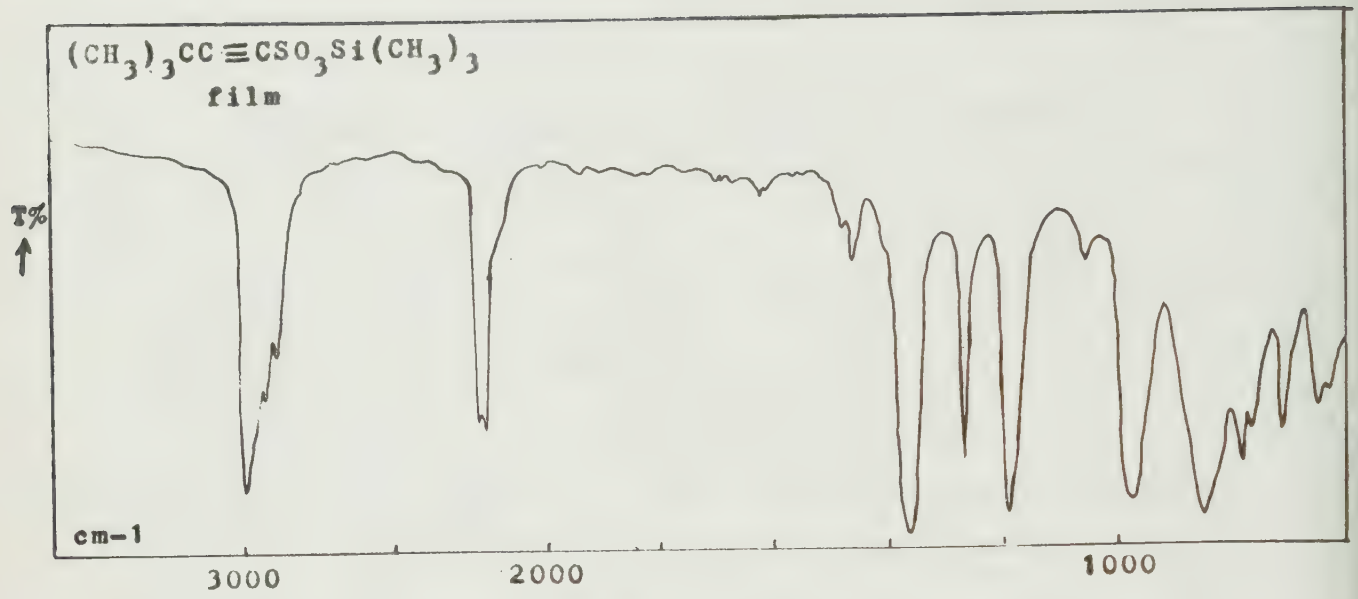
Avec des dérivés de type $\Sigma C{\equiv}CSiR_3$ dans lesquels $\Sigma = (CH_3)_3C$ et R est un groupement éthyle, propyle, etc... nous observons des réactions du même type :

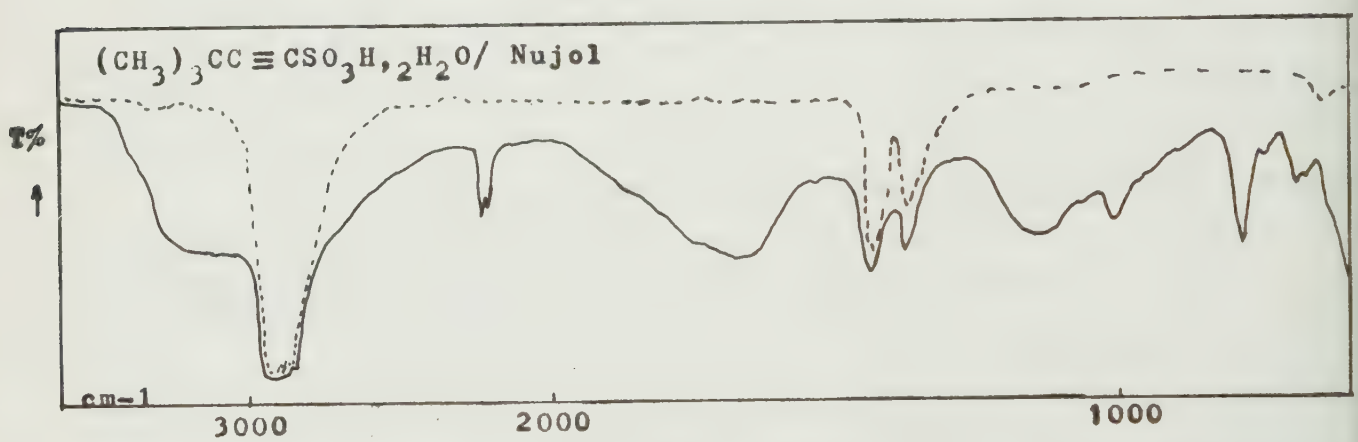
$$(CH_3)_3CC{\equiv}CSiR_3 + 2ClSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-2(CH_3)_3SiCl} (CH_3)_3CC(SO_3){=}CSO_3SiR_3$$

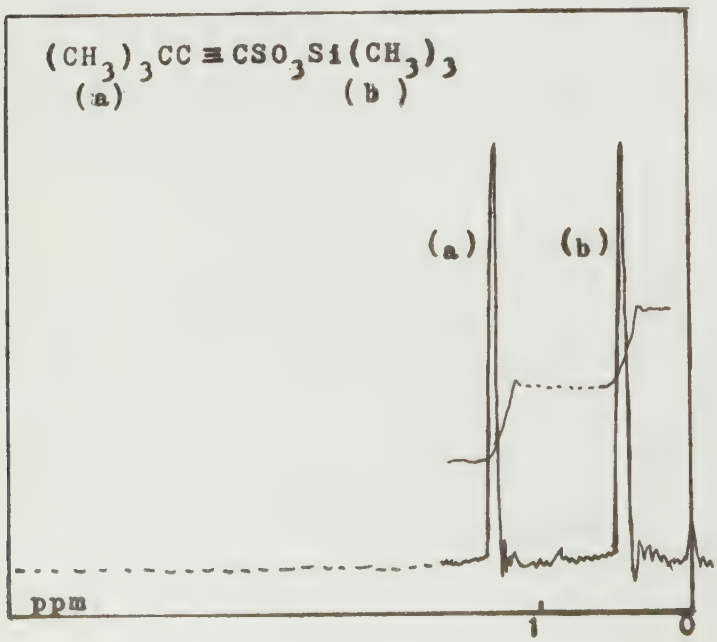
$R = C_2H_5,\ C_3H_7$

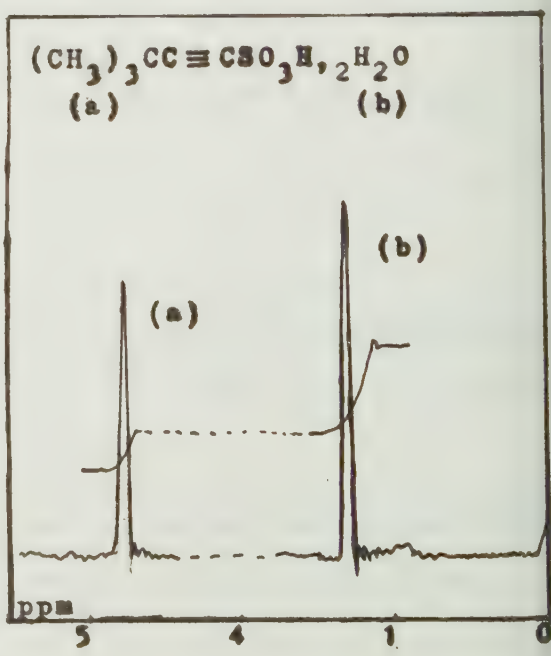
Par désulfonation de ces composés disulfoniques, on obtient également le sulfonate silicié α-acétylénique qui, par hydrolyse, donne l'acide diméthyl-3,3 butynyl-1 sulfonique, $2H_2O$.

En résumé, la sulfonation des dérivés siliciés du tertiobutylacétylène conduit à des disulfonates éthyléniques stables.


(CH3)3CC≡CSO3Si(CH3)3
film
T%
cm-1
3000
2000
1000


(CH3)3CC≡CSO3H,2H2O/ Nujol
T%
cm-1
3000
2000
1000


(CH3)3CC≡CSO3Si(CH3)3
(a)
(b)
(a)
(b)
ppm
1
0


(CH3)3CC≡CSO3H,2H2O
(a)
(b)
(b)
(a)
ppm
5
4
1
0

Ces derniers peuvent perdre un groupement SO_3 et donner les esters sulfoniques α-acétyléniques qui, par hydrolyse, libèrent l'acide sulfonique correspondant.

Ces réactions nous ont donc permis de réaliser la première synthèse d'un acide sulfonique α-acétylénique.

8° - BIS-(TRIMETHYLSILYL)ACETYLENE

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit sur ce dérivé à température ambiante pour donner du triméthylchlorosilane et du triméthylsilylacétylènesulfonate de triméthylsilyle, qui à notre connaissance n'avait pas été décrit.

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSi(CH_3)_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-(CH_3)_3SiCl} \underset{\text{XXIII}}{(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3}$$

Nous observons une réaction d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium d'une des liaison C(acétylénique)-Si et synthétisons ainsi un nouveau composé sulfonique α-acétylénique.

Identification du composé XXIII

a) Produits d'hydrolyse

Par hydrolyse de XXIII nous obtenons un composé solide, qui a été identifié à l'acide triméthylsilyl acétylènesulfonique sous forme d'hydrate à deux molécules d'eau.

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow[-\left[(CH_3)_3Si\right]_2O]{H_2O} \underset{\text{XXIIIa}}{(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O}$$

Il s'agit d'un nouveau type d'acide sulfonique α-acétylénique α'-silicié soluble dans l'eau et qui à notre connaissance n'avait pas été signalé.

On peut remarquer que la triple liaison est stable vis-à-vis des réactions d'hydratation comme dans le cas de l'acide tertiobutylique XXIIa ; cette résistance de la liaison acétylénique à l'hydratation peut s'expliquer par les effets électroniques et stériques du substituant $Si(CH_3)_3$. Comme nous le verrons ultérieurement d'une manière plus approfondie, nous pouvons déjà signaler, dans le cas des alcynes α-silciés, la possibilité de liaison $p\pi$-$d\pi$ par suite d'un recouvrement entre les orbitales p des carbones acétylèniques et d du silicium. Cette conjugaison entraîne une diminution de la densité électronique au niveau de la triple liaison donc un affaiblissement de sa réactivité par exemple pour les réactions d'hydratation.

La structure sulfonique α-acétylénique de cet acide est bien conservée au cours de l'hydrolyse puisqu'à partir de ce dernier on peut repasser à l'ester sulfonique initial :

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O \xrightarrow[-\ HCl]{+(CH_3)_3SiCl} + (CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3 \quad (XXIII) + \left[(CH_3)_3Si\right]_2O$$

La fonction acide du composé XXIIIa est neutralisée par les solutions basiques (NaOH, KOH, $HNaCO_3$). Mais ces réactifs provoquent également la scission de la liaison C-Si présente dans la molécule. Il se forme,dans ces conditions, l'acétylènesulfonate de sodium (115) et l'hexaméthyldisiloxane.

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O \xrightarrow[H_2O]{\substack{HNaCO_3\\ou\\NaOH}} \left[(CH_3)_3Si\right]_2O + HC{\equiv}CSO_3Na$$

D'une manière générale on sait que les liaisons carbone-silicium des alcynes siliciés sont scindées par hydrolyse basique (49). Il semble donc logique que la désilylation intervienne facilement dans le cas de l'acide sulfonique α-acétylénique α'-silicié du fait de sa solubilité dans le milieu.

Par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide XXIIIa, la réaction de désilylation n'a pas lieu. On obtient principalement du chlorure de triméthylsilyl acétylènesulfonyle :

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3H,2H_2O \xrightarrow{PCl_5} (CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_2Cl \quad XXIIIb$$

A partir de ce dernier, nous avons tenté, sans succès, de préparer le sulfonamide ; il se forme un produit huileux qui n'a pu être identifié.

b) Addition du brome

Le sulfonate silicié XXIII réagit sur le brome en solution dans CCl_4 pour donner le dérivé dibromé correspondant :

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3 + Br_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiC(Br)=C(Br)-SO_3Si(CH_3)_3$$

XXIIIc

Par hydrolyse de ce dernier puis neutralisation de l'acide par le carbonate de sodium, nous obtenons le triméthylsilyl-2 dibromo-1,2 éthylènesulfonate de sodium.

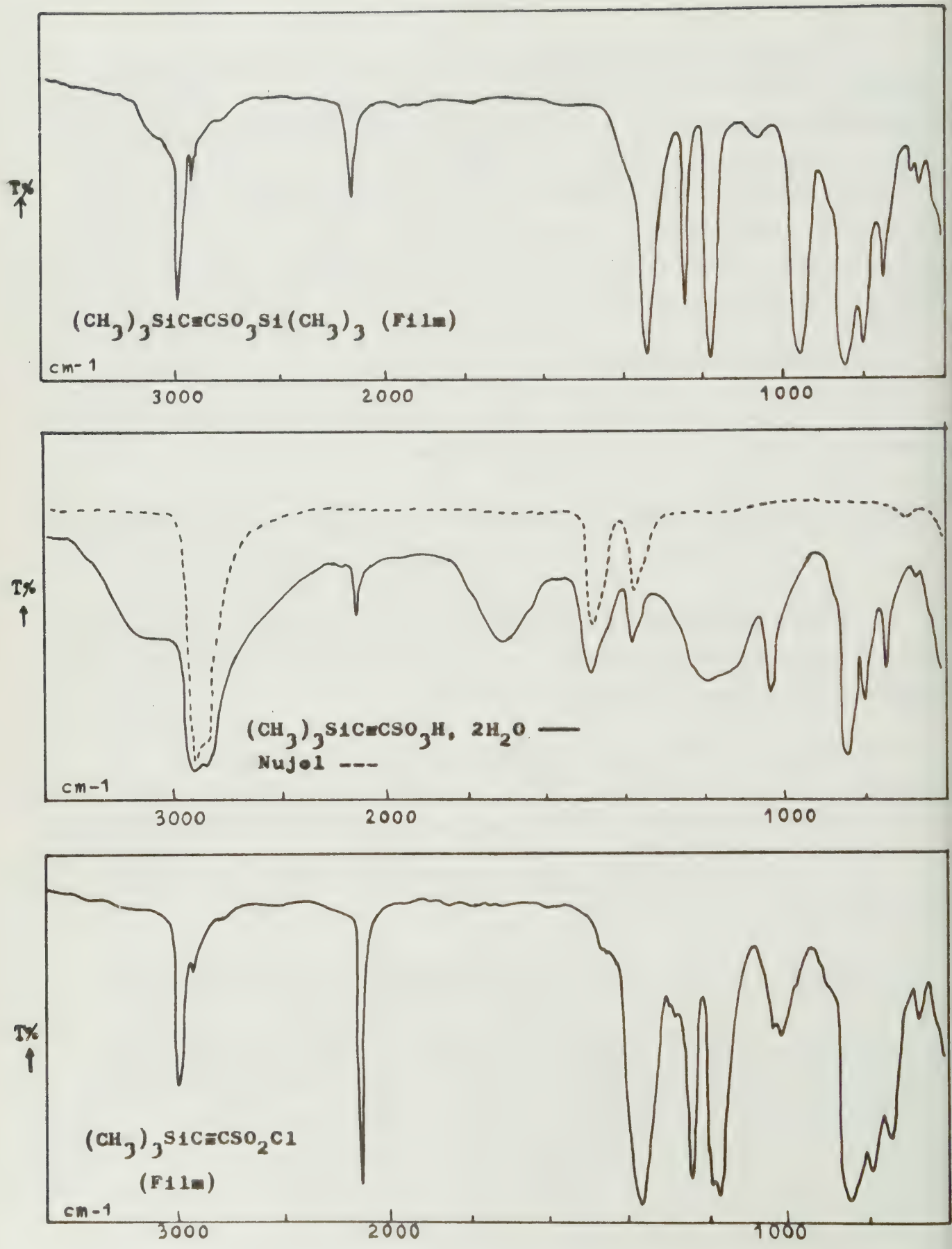
$$XXIIIc \xrightarrow[Na_2CO_3]{H_2O} (CH_3)_3SiC(Br)=C(Br)SO_3Na \quad XXIIId$$

Il s'agit d'un nouveau composé silicié soluble dans l'eau.

A partir de XXIIId nous obtenons facilement le chlorure de sulfonyle correspondant.

$$XXIIId + PCl_5 \longrightarrow (CH_3)_3SiC(Br)=C(Br)SO_2Cl \quad XXIIIe$$

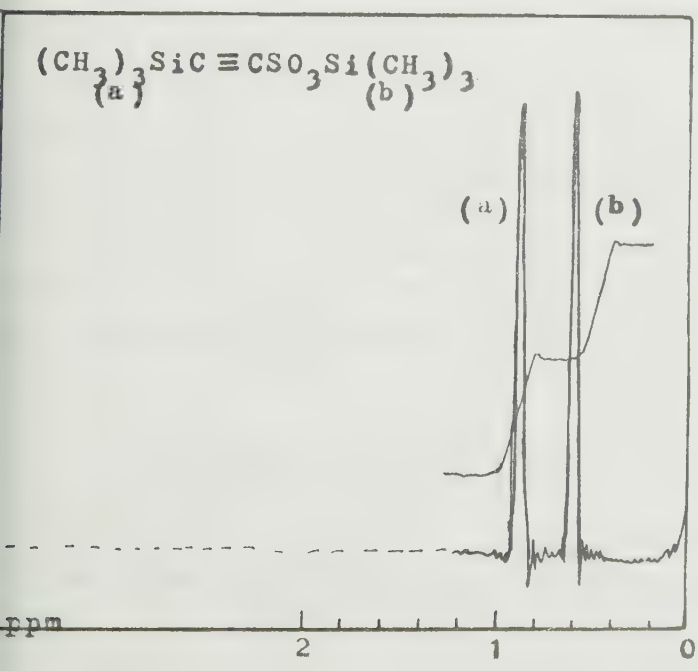
Ces diverses réactions obtenues à partir du triméthylsilyle acétylènesulfonate de triméthylsilyle sont bien en accord avec la structure proposée.

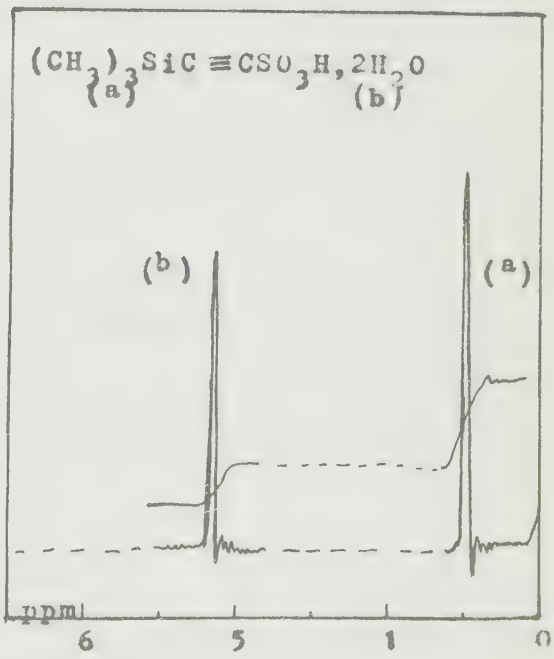

T%
(CH3)3SiC≡CSO3Si(CH3)3 (Film)
cm-1
3000
2000
1000
T%
(CH3)3SiC≡CSO3H, 2H2O ——
Nujol ---
cm-1
3000
2000
1000
T%
(CH3)3SiC≡CSO2Cl
(Film)
cm-1
3000
2000
1000

Les spectres infrarouge et R.M.N. confirment la structure de ces différents composés.

c) Infrarouge et R.M.N.

ivés sulfoniques	INFRAROUGE						R.M.N.	
	$Si(CH_3)_3$ cm^{-1}			SO_2 cm^{-1}		$\sqrt{C\equiv C}$ cm^{-1}	(a) p.p.m.	(b) p.p.m.
$_3SiC\equiv CSO_3Si(CH_3)_3$ (b)	1240	850	765	1370	1180	2142	Singulet 0,30	Singulet 0,43
$_3SiC\equiv CSO_3H,2H_2O$ (b)	1250	848	765			2138	Singulet 0,40	Massif 5,12
$_3SiC\equiv CSO_2Cl$	1255	850	760	1385	1170	2132	Singulet 0,37	





9° - AUTRES BIS(TRIALCOYLSILYL)ACETYLENES

Avec des dérivés homologues : $R_3SiC{\equiv}CSiR_3$, nous obtenons les sulfonates siliciés α-acétyléniques α'-trialcoylsilyles qui, par hydrolyse, donnent les acides sulfoniques correspondants :

$$R_2R'SiC{\equiv}CSiR'R_2 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-\,(CH_3)_3SiCl} R_2R'SiC{\equiv}CSO_3SiR'R_2$$

$$R_2R'SiC{\equiv}CSO_3SiR'R_2 \xrightarrow{H_2O} R_2R'SiC{\equiv}CSO_3H,2H_2O$$

$R = R' = C_2H_5$; $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$.

Ces dérivés ont été identifiés comme précédemment.

En résumé, la sulfonation des bis(trialcoylsilyl)acétylènes par $ClSO_3Si(CH_3)_3$ conduit à une réaction univoque qui nous a permis de synthétiser des esters siliciés sulfoniques α-acétyléniques α'-siliciés et les acides sulfoniques correspondants, composés qui n'avaient pas été signalés jusqu'ici.

B - SULFONATION PAR LE DIOXANNE, SO_3

Nous avons également étudié la sulfonation de quelques dérivés acétyléniques α-siliciés par un agent de sulfonation plus doux que le chlorosulfonate de triméthylsilyle ; le "dioxanne, SO_3" A.

Les résultats sont à peu près identiques quant à la natu des dérivés sulfoniques obtenus et à leurs rendements. Nous les décrirons brièvement :

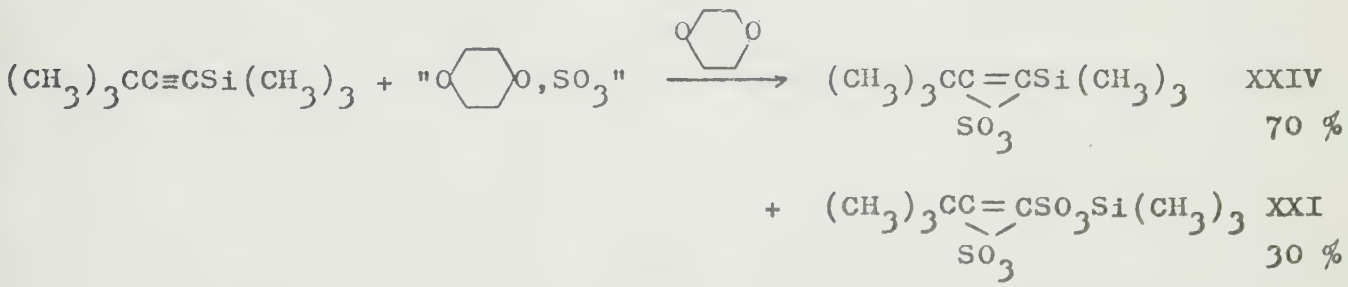
$$C_6H_5C{\equiv}CSiR_3 + A \longrightarrow C_6H_5C{\equiv}CSO_3SiR_3 + \text{dérivé cyclique}$$
$$80\ \% \qquad\qquad 20\ \%$$

$$RC{\equiv}CSiR_3 + A \longrightarrow \text{dérivé cyclique} + \text{sulfonate 1-2 sultone}$$
$$60\ \% \qquad\qquad 20\ \%$$

$R = nC_4H_9$, nC_5H_{11}

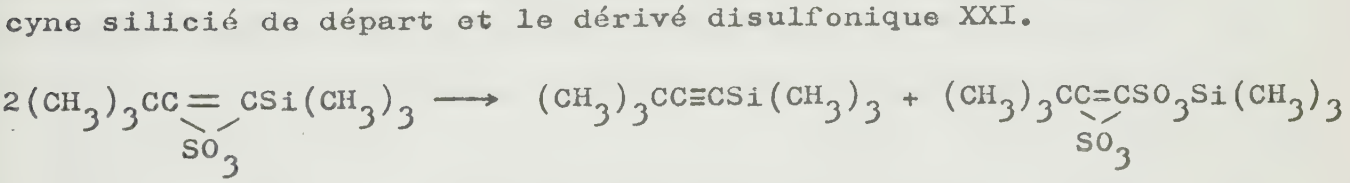
$$R_3SiC{\equiv}CSiR_3 + A \longrightarrow R_3SiC{\equiv}CSO_3SiR_3$$

Dans le cas particulier du diméthyl-3,3 butynyl-1 triméthylsilane, nous observons une réaction particulière : en effet le produit prépondérant est un dérivé de monoaddition de SO_3 à la triple liaison du dérivé silicié, accompagné de petites quantités du disulfonate silicié XXI déjà décrit.

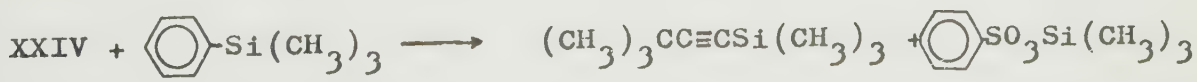


Rappelons que le dérivé de type XXIV n'avait pas été obtenu avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle; le produit principal était le disulfonate silicié XXI.

Le composé monosulfonique se présente sous la forme d'un solide insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, peu stable ; il se décompose à température ambiante pour donner l'alcyne silicié de départ et le dérivé disulfonique XXI.

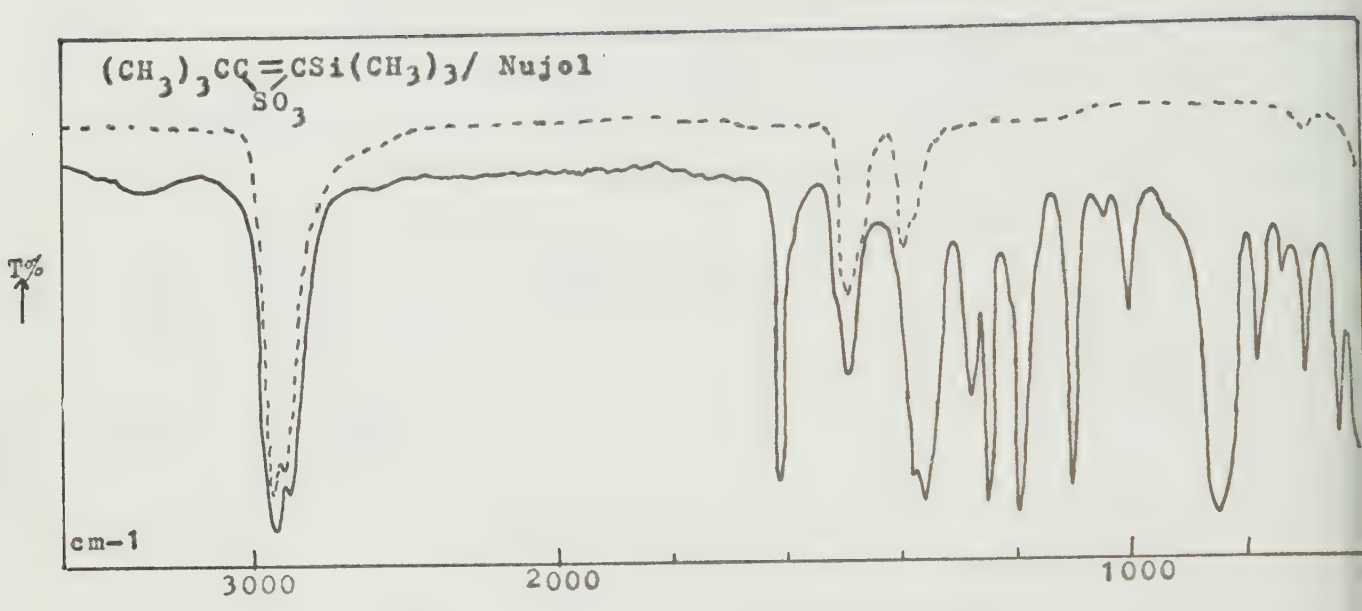


De même, il réagit sur le phényltriméthylsilane de façon quantitative pour donner l'alcyne silicié de départ et du phénylsulfonate de trialcoylsilyle.



Le spectre infrarouge de XXIV présente les bandes caractéristiques suivantes :

$Si(CH_3)_3$: 1252, 850, 760 cm^{-1}
SO_2 : 1350 et 1190 cm^{-1}
$\nu_{C=C}$: 1610 cm^{-1}



Le "dioxanne, SO_3", moins réactif que le chlorosulfo
de triméthylsilyle, permet donc d'obtenir un adduit de SO_3 à la
triple liaison du 3,3-diméthylbutynyl-1 triméthylsilane, ce dér
se comportant lui-même comme un agent de sulfonation. Sa formati
nous permettra de mieux comprendre le mécanisme de la sulfonati
des alcynes α-siliciés.

CHAPITRE II

DISCUSSION ET MECANISME

Les réactions de sulfonation des dérivés acétyléniques par le chlorosulfonate de triméthylsilyle n'ont donné de résultats simples que lorsque ces composés portaient un groupement SiR_3 en α de la triple liaison. Avec les alcynes non siliciés, nous observons une réaction exothermique, mais les produits formés, décomposés au cours de la distillation, n'ont pu être identifiés. Il s'agit surtout de dérivés d'oxydation de la triple liaison ; on note par spectrographie infrarouge la présence de composés carbonylés.

Lors des sulfonations d'arylalcoylsilanes ou de vinylalcoylsilanes, nous notons des réactions univoques correspondant à une insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium respectivement des liaisons Ar-Si ou Vinyl-Si. La sulfonation des alcynes α-siliciés est plus complexe ; en effet, à côté des réactions d'insertion, nous observons des additions à la triple liaison sans scission de liaison carbone-silicium.

Ces résultats peuvent s'interpréter par une réactivité vis-à-vis des réactions d'addition plus grande pour la liaison acétyléniques que pour les liaisons éthyléniques ou aromatiques. Mais nous pouvons également faire appel à la possibilité de délocalisation des électrons de la triple liaison des alcynes α-siliciés par suite d'un recouvrement entre les orbitales p du carbone et d du silicium.

Cette hypothèse s'appuie sur les renseignements fournis par la spectrographie infrarouge (113), (114) : abaissement de la

fréquence $\nu C{\equiv}C$ de l'ordre de 60 cm^{-1}, lorsqu'on substitue un atome d'hydrogène par un groupement SiR_3.

Cette conjugaison $d\pi - p\pi$ entraînerait un renforcement de la liaison C-Si, rendant la réaction de scission plus difficile dans certains cas.

En ce qui concerne le mécanisme, nous considérerons tout d'abord les différentes possibilités d'action du réactif sulfonant puis nous discuterons de la formation des divers composés obtenus au cours de ces réactions.

A - MODE D'ACTION DU CHLOROSULFONATE DE TRIMETHYLSILYLE

Comme nous l'avons vu dans le cas des autres réactions de sulfonation, le chlorosulfonate de triméthylsilyle en présence d'antagoniste peut réagir de plusieurs manières :

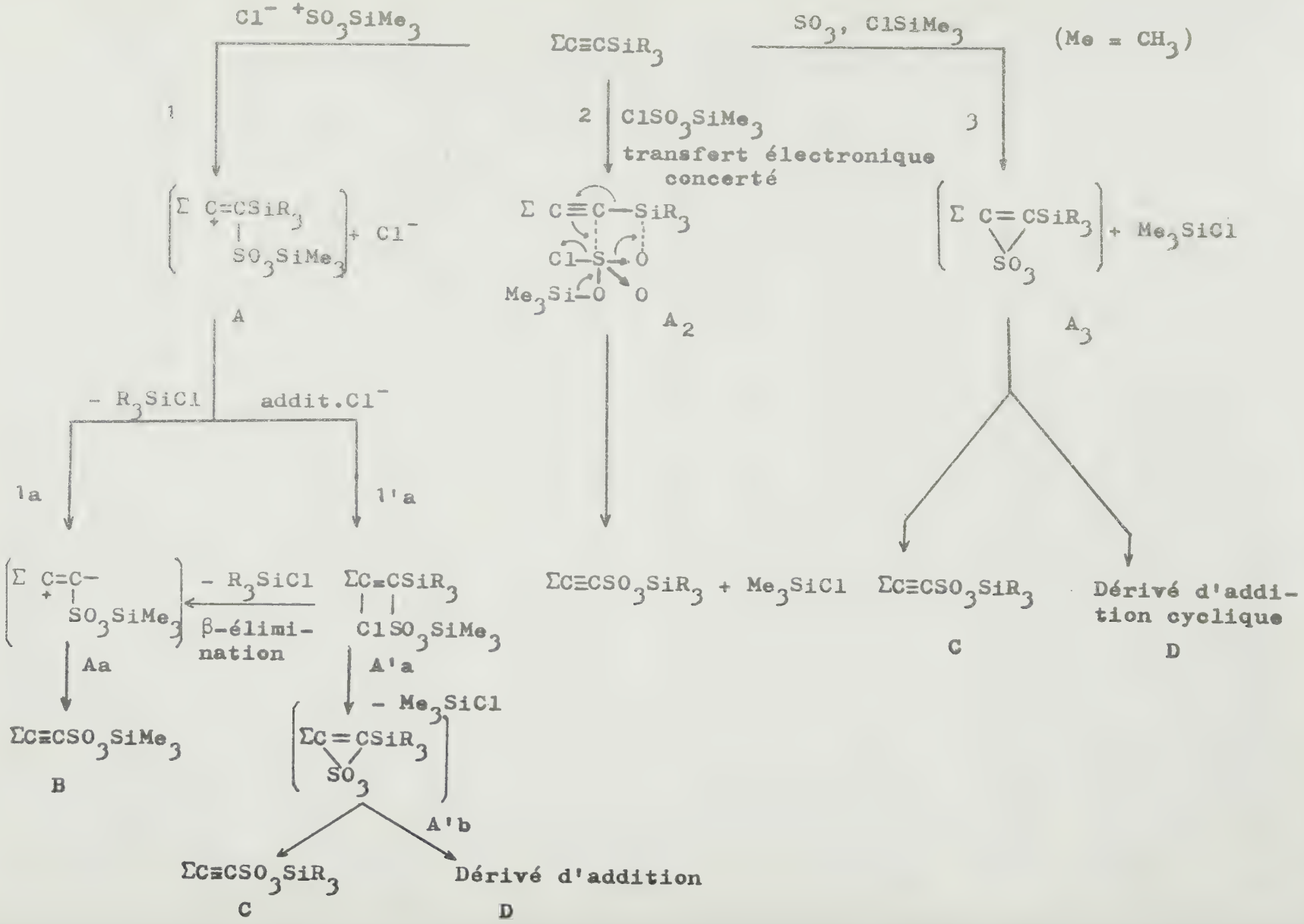
- selon une forme ester silicié de l'acide chlorosulfonique sous sa forme ionisée : $Cl^- {}^+SO_3Si(CH_3)_3$.
- par un mécanisme faisant intervenir un transfert électronique concerté.
- selon une forme d'adduit de SO_3 du type : SO_3, $ClSi(CH_3)_3$.

Le tableau ci-contre présente les différentes possibilités de réaction suivant la forme réactive considérée.

1° - FORME IONISEE (évolution 1)

Dans cette hypothèse, il y aurait tout d'abord formation d'un dérivé d'addition intermédiaire A. Ce dernier peut évoluer selon la par attaque de Cl^- sur le groupement SiR_3 pour donner A_a qui conduit au dérivé acétylénique sulfonique B.

Mais à partir de A, on peut également envisager une addition de Cl^- qui donnerait A'_a ; ce dernier qui n'a pas été isolé évoluerait soit par perte de R_3SiCl selon une β-élimination avec forma-


Cl⁻ +SO3SiMe3
ΣC≡CSiR3
SO3, ClSiMe3
(Me = CH3)
1
2
ClSO3SiMe3
transfert électronique concerté
3
A
A2
A3
- R3SiCl
addit.Cl⁻
1a
1'a
- R3SiCl
β-élimination
Aa
A'a
- Me3SiCl
A'b
ΣC≡CSO3SiMe3 + Me3SiCl
ΣC≡CSO3SiR3
Dérivé d'addition cyclique
B
C
D

tion de A_a puis de B, soit par élimination du groupement $SiMe_3$ porté par la fonction sulfonique qui conduirait dans ce cas au dérivé d'addition de SO_3 à la triple liaison : A'_b, qui pourrait lui-même se transformer en ester sulfonique silicié C ou en dérivé d'addition D, comme nous l'avons vu au cours de l'exposé des résultats.

Sans rejeter entièrement cette hypothèse nous pensons que ce mécanisme n'intervient pas ou peu ; en effet :

- l'évolution selon 1a conduirait à des esters sulfoniques triméthylsiliciés quelque soit le groupement silicié du dérivé acétylénique. Or dans de telles conditions nous isolons seulement des traces de composés de type B qui peuvent provenir d'ailleurs d'une réaction d'échange de groupe silicié (voir p.107).
- Une réaction de β-élimination à partir de A'_a est également peu vraisemblable. En effet, dans les dérivés dihalogénés de type $\Sigma CBr{=}CBrSiR_3$ on n'observe pas de réaction de ce type.
- Enfin le processus faisant intervenir une élimination de Me_3SiCl et formation du composé A'_b pourrait être retenue ; toutefois nous devons faire la remarque suivante : par bromation des dérivés sulfoniques siliciés α-acétyléniques (voir p.135et p.159) nous obtenons le sulfonate éthylénique silicié α,β-dibromé avec de très bons rendements. Ceci exclut donc la possibilité d'élimination de Me_3SiX (X = Br ou Cl) comme nous l'envisagions ci-dessus.

2° - MECANISME PAR TRANSFERT ELECTRONIQUE CONCERTE

(Processus 2)

Ce mécanisme qui pouvait expliquer la sulfonation des arylsilanes et des alcénylsilanes ne peut expliquer tous les résultats obtenus lors de la sulfonation des alcynes siliciés. En effet, il laisse prévoir la formation de dérivés d'insertion de SO_3 au niveau de la liaison C-Si mais pas celle des produits d'addition.

3° - ADDUIT DE SO_3 (processus 3)

Selon cette hypothèse, il y aurait addition de SO_3 à la triple liaison pour donner l'intermédiaire A_3. Aucun composé de ce type n'a été décrit et il est très vraisemblable qu'il ne serait pas stable dans nos conditions expérimentales.

Signalons cependant qu'en opérant avec le "dioxanne, SO_3" et le dérivé silicié du t.butylacétylène, nous avons pu mettre en évidence la formation d'un tel composé, peu stable d'ailleurs*.

L'intermédiaire A_3 évoluerait donc vers des formes plus stables qui peuvent être soit les esters siliciés sulfoniques α-acétyléniques C, soit les dérivés d'addition de type D.

4° - CONCLUSION

L'hypothèse d'un mécanisme faisant intervenir le chlorosulfonate de triméthylsilyle sous une forme d'adduit de SO_3 convient le mieux pour expliquer nos résultats expérimentaux.

B - MODE DE FORMATION DES COMPOSES SULFONIQUES A PARTIR DES ALCYNES α-SILICIES

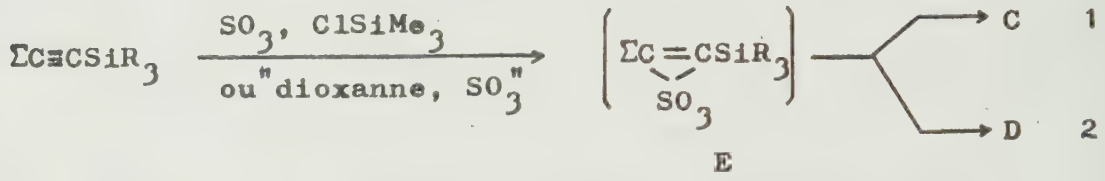
Au cours de l'exposé des résultats, nous avons vu que la nature des produits principaux de la réaction dépendait surtout de celle du groupement Σ de l'alcyne silicié utilisé.

Nous pensons toutefois que les diverses réactions passent par un stade initial commun qui, à notre avis, est la formation d'un dérivé d'addition de SO_3 à la triple liaison, de type A_3, tel que nous l'avons envisagé dans l'hypothèse d'un mécanisme selon 3.

---

*Des composés voisins de type $RC(SO_2)=CR'$ ont été décrits (115) ; ils ne sont pas très stables et donnent facilement, par perte de SO_2, le dérivé acétylénique.

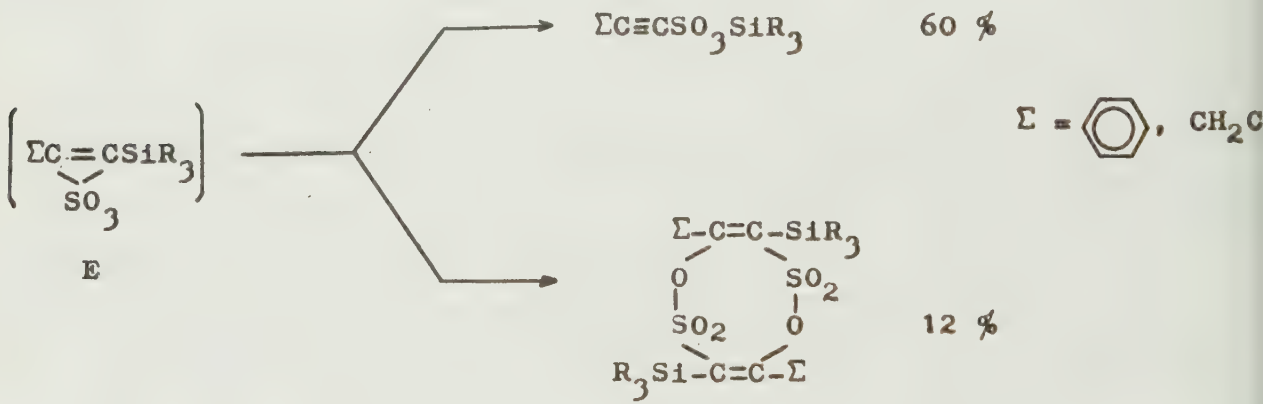
A partir de cet intermédiaire, les effets électroniques et stériques du substituant permettraient d'expliquer l'évolution de la réaction vers la formation de dérivés sulfoniques siliciés α-acétyléniques C, ou de composés d'addition à la triple liaison D :



1° - Σ EST UN GROUPEMENT ACCEPTEUR DE PROTONS

- Groupement phényle ou chlorométhyle -

Dans ces dérivés, la triple liaison est désactivée, l'intermédiaire est par conséquent peu stable et évolue rapidement vers la forme ester sulfonique α-acétylénique. Cependant, nous notons également la formation de dérivé d'addition en faibles quantités :



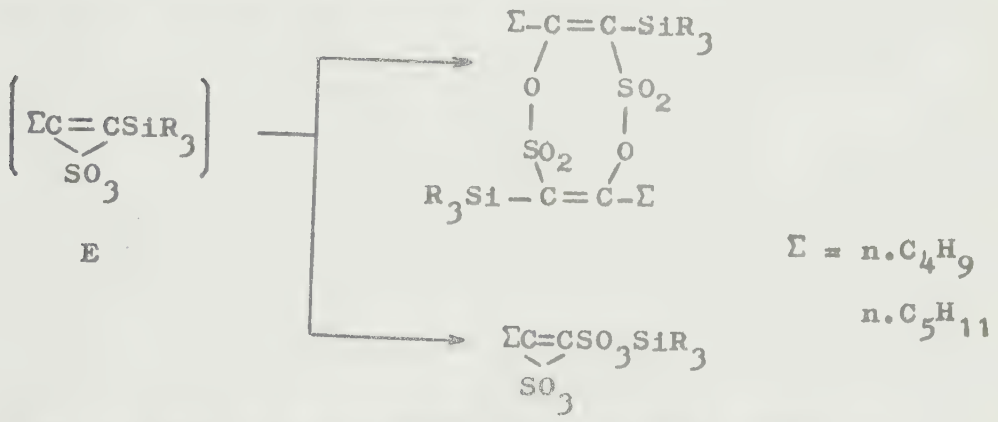
2° - Σ EST UN GROUPEMENT DONNEUR D'ELECTRONS

- Groupement aliphatique saturé linéaire -

Du fait de l'effet donneur du substituant, la densité électronique au niveau des atomes de carbone fonctionnels est importante, ce qui favoriserait la réaction 2. On peut dans ce cas envi-

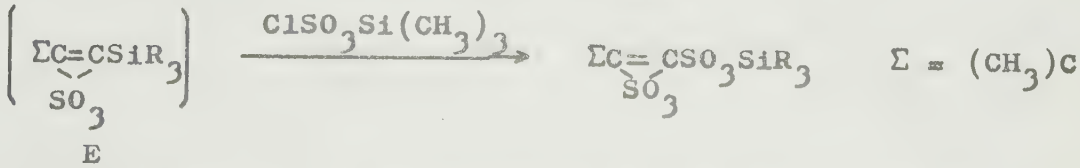
sager la formation d'un produit d'addition dont la forme dimère est la plus stable.

Mais dans ce dernier la liaison C-Si peut être sulfonée à son tour pour donner le dérivé disulfonique.



3° - Σ EST UN GROUPEMENT ALIPHATIQUE TERTIAIRE

Dans le cas où Σ est un groupement tertiobutylique, l'effet donneur de ce groupe devrait favoriser la réaction d'addition ; cependant la formation d'un dérivé cyclique dimère est défavorisée par effet stérique. L'intermédiaire E peut subir à nouveau une sulfonation pour donner le composé disulfonique :

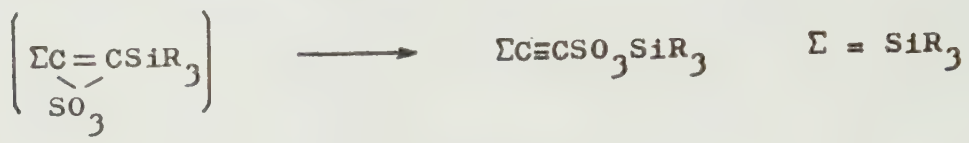


Dans le cas de la sulfonation par le "dioxanne, SO_3", nous isolons le dérivé d'addition C-silicié ; ceci peut être expliqué par une plus faible réactivité de cet agent de sulfonation vis-à-vis de la liaison Si-C présente dans la molécule.

4° - Σ EST UN GROUPEMENT TRIALCOYLSILICIE

Nous avons vu que dans les alcynes α-siliciés, on pouvait envisager une diminution de la densité électronique au niveau des carbones fonctionnels par suite d'une liaison $d\pi - p\pi$. De ce fait, on peut penser que la réaction d'addition sera défavorisée ;

dans ce cas l'intermédiaire E se transposerait dès sa formation pour donner le sulfonate silicié α-acétylénique :



E

CONCLUSION

En résumé, il semble que les réactions de sulfonation des alcynes α-siliciés par le chlorosulfonate de triméthylsilyle passent par un stade initial commun qui pourrait être un dérivé d'addition de type β-sultone ; à partir de ce dernier, les effets électroniques et stériques des substituants orienteraient la réaction soit vers la formation d'esters siliciés sulfoniques α-acétyléniques, soit vers celle de dérivés d'addition à la triple liaison.

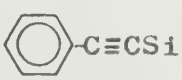
CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

A - SULFONATION PAR $ClSO_3Si(CH_3)_3$

1° - PHENYLETHYNYLTRIALCOYLSILANES

a) Mode opératoire



$C\equiv CSi(CH_3)_3$: 18 g 0,1 Mole

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: 19 g 0,1 Mole

Dans un ballon à deux tubulures surmonté d'un réfrigérant à reflux, lui-même relié à une colonne désséchante, nous introduisons le dérivé silicié ; à ce dernier, refroidi à 0°-5°, nous ajoutons, goutte à goutte, le chlorosulfonate. L'addition terminée, nous laissons revenir à température ambiante.

Le mélange dans lequel apparaissent des cristaux est essoré (dans un caisson anhydre). Nous obtenons ainsi 3 g de solide correspondant au dérivé cyclique XVIII' (Rdt = 12 %).

Par distillation du filtrat, nous isolons 9,5 g de triméthylchlorosilane (Rdt 90 %) puis 15 g de phényléthynylsulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 60 %).

b) Caractéristiques des produits sulfoniques obtenus par sulfonation des phényléthynylsilanes

Dans les tableaux 11 et 12, nous avons rassemblé les caractéristiques de ces divers composés.

TABLEAU 11

DERIVES SULFONIQUES CYCLIQUES

Dérivé sulfonique cyclique	F° (solvant de cristallisation)	ANALYSE							
		C		H		S		Si	
		Calc.%	Tr. %	Calc.%	Tr. %	Calc.%	Tr. %	Calc.%	Tr. %
$\begin{matrix} \emptyset C = CSiMe_3 \\ \vert \quad \vert \\ SO_3 \; SO_3 \\ \vert \quad \vert \\ Me_3SiC = C\emptyset \end{matrix}$	210° (MeOH)	51,96	51,96	5,51	5,63	12,59	12,60	11,03	11,10
$\begin{matrix} \emptyset C = CSiEt_2Me \\ \vert \quad \vert \\ SO_3 \; SO_3 \\ \vert \quad \vert \\ Et_2MeSiC = C\emptyset \end{matrix}$	192° (MeOH)	55,31	55,08	6,38	6,45	11,51	11,46	9,93	10,02

TABLEAU 12

SULFONATES SILICIES α-ACETYLENIQUES

Dérivé	E° mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}	I. A.		ANALYSE							
				Calc.%	Tr.%	C		H		S		Si	
						Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%
$\emptyset C \equiv CSO_3SiMe_3$	E_1=150 152	1,5182	1,222	220	219	51,96	51,10	5,51	5,40	12,59	12,65	11,03	11,[illegible]
$\emptyset C \equiv CSO_3SiEt_2Me$	E_1=164 165	1,5227	1,197	188	192	55,31	54,95	6,38	6,55	11,35	11,60	9,93	10,[illegible]

c) Dérivés du phényléthynylsulfonate de triméthylsilyle (XVIII)

- Benzoylméthanesulfonate de sodium (XVIIIc)

Nous avons vu que par hydrolyse du composé XVIII, il n'était pas possible d'isoler l'acide sulfonique α-acétylénique ; ce dernier partiellement hydraté en dérivé cétonique donne avec les bases le sel métallique de l'acide benzoylméthanesulfonique. Ainsi la neutralisation de 23,4 g de XVIII par la quantité stoéchiométrique de $HNaCO_3$ en solution aqueuse conduit à 16 g de sel de sodium : XVIIIc ; Rdt : 80 % ; (recristallisé dans le méthanol).

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2SO_3Na \qquad \text{XVIIIc}$$

- Analyse :	C	H	S
Calculé %	47,06	3,10	15,68
Trouvé %	47,01	3,16	15,49

Le sel de S-benzylthiouronium préparé à partir de ce dérivé a pour point de fusion : 150-152°. F.litt. : 152° (116).

- Chloro-2 phényl-2 éthylènesulfonanilide

Par action de PCl_5 sur XVIIIc nous obtenons le chlorure de chloro-2 phényl-2 éthylènesulfonanyle, caractérisé par son sulfonanilide :

$$C_6H_5\underset{Cl}{\underset{|}{C}}=\underset{H}{\underset{|}{C}}SO_2N\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ C_6H_5\end{matrix} \qquad \text{XVIIIe}$$

F : 105-106° (Méthanol)

- Analyse :	C	H	S	N	Cl
Calculé %	57,23	4,09	10,90	4,77	12,12
Trouvé %	57,14	4,16	10,97	4,79	12,10

- Dibromo-1,2 phényl-2 éthylène sulfonate de triméthylsilyle

Nous ajoutons 15 g (0,09 Mole) de brome en solution dans CCl_4 à 23 g (0,09 Mole) de XVIII. Par distillation nous recueillons 26,7 g du dérivé dibromé XVIIIf (Rdt 70 %).

$$C_6H_5\underset{Br}{\overset{|}{C}}=\underset{Br}{\overset{|}{C}}SO_3Si(CH_3)_3 \qquad \text{XVIIIf}$$

E_2 = 187-190° $\quad n_D^{25}$ = 1,5620 $\quad d_4^{20}$ = 1,571

- Analyse :	C	H	S	Br	Si
Calculé %	31,88	3,38	7,73	38,64	6,76
Trouvé %	32,16	3,48	8,05	38,99	6,90

Par hydrolyse puis neutralisation par $NaHCO_3$, nous obtenons le sel de sodium :

$$C_6H_5CBr=CBrSO_3Na$$

(Sel de S-benzylthiouronium, F = 142°).

Selon la méthode déjà indiquée, nous avons préparé le chlorure de sulfonyle :

$$C_6H_5\underset{Br}{\overset{|}{C}}=\underset{Br}{\overset{|}{C}}SO_2Cl \qquad F = 82° \quad (CCl_4) \quad \text{XVIIIg}$$

- Analyse :	C	H	S	Br	Cl
Calculé %	26,44	1,39	8,88	44,44	9,78
Trouvé %	27,01	1,41	8,84	44,30	9,38

- Dérivé d'addition du diéthylméthylsilane

Un mélange de 25,4 g (0,1 Mole) de XVIII dans un excès de diéthylméthylsilane en présence de H_2PtCl_6 (dans l'isopropanol)

est chauffé au reflux du trialcoylsilane pendant 36 heures. Par distillation, nous isolons 26 g d'un dérivé sulfonique éthylénique XVIIIh (Rdt 74 %) :

$$C_6H_5C(SiEt_2Me)=CHSO_3SiMe_3 \qquad \text{XVIIIh} \qquad (Et = C_2H_5,\ Me = CH_3)$$

E_3 = 180-182° n_D^{20} = 1,5167 d_4^{20} = 1,069

I.A. calc. : 158 I.A. trouvé : 160

- Analyse :

	C	H	S	Si
Calculé %	53,93	7,86	8,98	15,73
Trouvé %	54,32	7,91	9,08	15,62

Par hydrolyse puis neutralisation de l'acide par $NaHCO_3$, nous obtenons le sel de sodium (sel de S-benzylthiouronium : F = 170°) puis le chlorure de sulfonyle :

$$C_6H_5C(SiEt_2Me)=CHSO_2Cl$$

E_2 = 132° n_D^{20} = 1,5633 d_4^{20} = 1,198

2° - CHLORO-3 PROPYNYL-1 TRIMETHYLSILANE

Nous avons opéré comme dans le cas du phényléthynyltriméthylsilane.

A partir de 16,3 g de dérivé acétylénique et 18,5 g de $ClSO_3Si(CH_3)_3$ nous obtenons : 9,7 g de triméthylchlorosilane (Rdt : 91 %).

Puis 13 g de chloro-3 propynyl-1 sulfonate de triméthylsilyle(Rdt = 60 %) : $ClCH_2C{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3$ XIX sont distillés :

E_2 = 111-113° n_D^{20} = 1,4608 d_4^{20} = 1,200

I.A. calc. : 247 I.A. trouvé : 246

- Analyse :	C	H	S	Cl	Si
Calculé %	31,78	4,85	14,13	15,67	12,36
Trouvé %	31,25	4,91	14,11	15,20	12,54

3° - ALCYNYLTRIALCOYLSILANES LINEAIRES

a) Mode opératoire : sulfonation du n-hexynyl-1-triméthylsilane

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle (19 g, 0,1 Mole) est ajouté, goutte à goutte, à la quantité stoéchiométrique de dérivé silicié maintenu dans un bain d'eau glacée. L'addition terminée, nous laissons revenir à température ambiante ; on constate alors l'apparition d'un solide. Après essorage, ce dernier est lavé à l'eau et recristallisé dans le méthanol ; nous obtenons le dérivé cyclique XX.

Par distillation du filtrat, nous isolons 8,5 g de triméthylchlorosilane (Rdt 78 %). Le produit restant se décompose au cours de la distillation (dérivé disulfonique XX'). Suivant un mode opératoire identique mais en utilisant deux fois plus de $ClSO_3Si(CH_3)_3$, nous préparons XX'.

b) Description des dérivés sulfoniques cycliques de type XX

Les composés sulfoniques siliciés cycliques sont décrits dans le tableau 13.

c) Dérivés de XX

23,4 g (0,1 Mole) de XX sont mis à réagir avec la quantité stoéchiométrique de soude en solution dans 100 cm^3 d'eau. Après 18 heures de chauffage à 90-100°, le solide initial a disparu. La solution aqueuse est évaporée et le résidu solide dissout dans le méthanol à chaud ; par refroidissement nous obtenons l'hexanone-2 sulfonate de sodium (Rdt 80 %) :

$$n.C_4H_9\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2SO_3Na$$

TABLEAU 13

XX $\Sigma C = C SiR_2R'$ / $R'R_2SiC = C\Sigma$ (SO_3)	Rdt %	F°	ANALYSE							
			C		H		S		Si	
			Calc.%	Tr. %	Calc.%	Tr. %	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%
$\Sigma = nC_4H_9$; $R=R'=CH_3$	60	136 137	46,13	46,22	7,69	7,71	13,67	13,85	11,96	12,08
$\Sigma = nC_4H_9$; $R=R'=C_2H_5$	55	96	52,17	51,96	8,70	8,46	11,59	11,59	10,14	10,50
$\Sigma = nC_5H_{11}$; $R=R'=CH_3$	62	135	48,35	48,60	8,05	8,21	12,89	12,74	11,28	11,40
$\Sigma = nC_4H_9$; $R = C_2H_5$; $R' = CH_3$	60	98	50,76	50,66	8,39	8,50	12,21	12,02	10,69	10,97

Nous avons caractérisé ce dernier par son sel de S-benzylthiouronium :

$$n.C_4H_9\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2SO_3H,\ HN{=}\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}-SCH_2C_6H_5$$

F = 125° ($CH_3CO_2CH_3$)

- Analyse :	C	H	S	N
Calculé %	48,55	5,78	18,49	8,09
Trouvé %	48,54	5,84	18,74	8,14

Par action de PCl_5 sur le sel de sodium et réaction du chlorure de sulfonyle ainsi obtenu, avec l'aniline, nous préparons l'hexanone-2-sulfonanilide :

$$n.C_4H_9\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2SO_2NHC_6H_5 \qquad F = 72\text{-}73°$$

- Analyse :	C	H	S	N
Calculé %	56,47	6,66	12,49	5,49
Trouvé %	56,73	6,81	12,51	5,32

- Dérivés d'identification du composé XX' : $nC_4H_9\underset{\underset{SO_3}{\diagdown\ \diagup}}{C}{=}CSO_3Si(CH_3)_3$

Sel de sodium : Le produit obtenu par action du n-hexynyl-1 triméthylsilane sur une quantité double de chlorosulfonate de triméthylsilyle est hydrolysé puis la solution aqueuse neutralisée par NaOH 10 %. Après évaporation, le résidu solide est recristallisé dans un mélange eau-alcool en partie égale. Nous obtenons ainsi l'hexanone-2 disulfonate de sodium : $CH_3(CH_2)_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH(SO_3Na)_2$ que nous avons caractérisé par son sel de S-benzylthiouronium :

$$n.C_4H_9\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH(SO_3H)_2\ ,\ (NH{=}\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}-SCH_2C_6H_5)_2$$

- Analyse :	C	H	S	N
Calculé %	44,59	5,40	21,62	9,45
Trouvé %	44,39	5,39	21,77	9,52

- Réaction de désulfonation de XX' : Le produit XX', obtenu par action de 7,5 g de $nC_4H_9C{\equiv}CSi(CH_3)_3$ et 18,7 g de $ClSO_3Si(CH_3)_3$, est mis à réagir avec un excès de phényltriméthylsilane et chauffé à 130-140° pendant 10 heures. Par distillation, nous isolons 6 g de phénylsulfonate de triméthylsilyle (E_2 = 118-120°), Rdt=52%. Le reste se décompose par distillation.

4° - DIMETHYL-3,3-BUTYNYL-1-TRIMETHYLSILANE

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment : nous avons fait réagir 15,4 g (0,1 Mole) de dérivé silicié acétylénique avec 37,5 g (0,2 Mole) de chlorosulfonate de triméthylsilyle. Par distillation, nous obtenons 20 g de triméthylchlorosilane (Rdt = 92 %) puis 26 g de diméthyl-3-3 butène-1 sultone-1,2 sulfonate de triméthylsilyle, (Rdt = 80 %) :

$$(CH_3)_3CC(SO_3)=CSO_3Si(CH_3)_3 \qquad \text{XXI}$$

E_2 = 135-138° $\quad n_D^{20}$ = 1,4532 $\quad d_4^{20}$ = 1,187

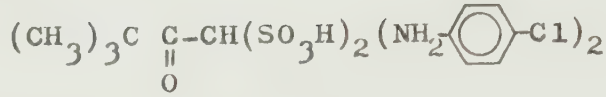
- Analyse :	C	H	S	Si
Calculé %	34,38	5,73	20,38	8,92
Trouvé %	35,00	5,84	19,95	9,07

Sel de sodium : Le dérivé ci-dessus (20 g) dans 100 cm^3 d'eau, est neutralisé par une solution de soude à 10 %. Après évaporation de l'eau, il reste un résidu peu soluble dans l'alcool. Par cristallisation dans un mélange eau-alcool, nous obtenons le diméthyl-3,3 butanone-2 gemdisulfonate de sodium (Rdt = 82 %)

$$(CH_3)_3C\,\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH(SO_3Na)_2,\ H_2O$$

- Analyse :	C	H	S	Na
Calculé %	22,36	3,72	19,80	14,28
Trouvé %	22,33	3,64	19,20	14,35

A partir de ce dernier nous avons préparé le sel de p.chloroanilinium :



F = 260-262°

- Analyse :	C	H	S	N	Cl
Calculé %	42,02	4,66	12,45	5,45	13,61
Trouvé %	42,07	4,47	12,28	5,49	13,48

et le sel de S.benzylthiouronium : F = 230-231°.

- Réaction de désulfonation de XXI : préparation du diméthyl-3-3 butynyl-1 sulfonate de triméthylsilyle : XXII.

Un mélange de 31 g (0,1 Mole) de XXI et de 16,5 g de p.tolyltriméthylsilane est chauffé à 150° pendant 12 heures. Par distillation nous isolons 12 g de XXII (Rdt = 50 %) :

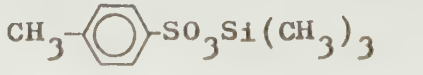
XXII

E_1 = 97-101° n_D^{20} = 1,4405 d_4^{20} = 1,016

I.A. calculé : 239 I.A. trouvé : 242

- Analyse :	C	H	S	Si
Calculé %	46,15	7,60	13,67	11,96
Trouvé %	46,02	7,66	13,83	12,14

puis 12 g de p.tolylsulfonate de triméthylsilyle :



(Rdt = 52 %).

En fin de distillation, il reste 20 g de produits liquides qui n'ont pas été identifiés.

- Acide diméthyl-3-3 butynyl-1 sulfonique : 12 g (0,05 Mole) de XXII en solution dans l'éther sont traités par 5 cm^3 d'eau, on observe une réaction exothermique. Le mélange initialement homogène est alors constitué par deux couches liquides. La partie supérieure est un mélange d'éther et d'hexaméthyldisiloxane. Par évaporation de la

couche inférieure, nous recueillons un solide : 8 g (Rdt = 80 %), qui est l'acide sulfonique sous forme d'hydrate :

$(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O$ XXIIa

F = 108-109° ($CHCl_3$)

I.A. calculé = 282 I.A. trouvé = 286

- Analyse :

	C	H	S
Calculé %	36,36	7,07	16,16
Trouvé %	36,64	7,01	16,02

- Diméthyl-3-3 butynyl-1 sulfonate de sodium : 9 g (0,04 Mole) d'acide sulfonique XXIIa en solution dans 50 cm^3 d'eau sont neutralisés par une solution de soude à 10 % ; après évaporation de l'eau, le résidu solide est repris par le méthanol à chaud. Par refroidissement, nous obtenons le composé XXIIb : 6,2 g (Rdt : 80%), que nous avons caractérisé par son sel de S-benzylthiouronium :

$(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_3H,\ HN{=}C(NH_2)-SCH_2C_6H_5$ F = 202° ($CH_3CO_2CH_3$)

- Analyse :

	C	H	N	S
Calculé %	51,37	5,81	8,56	19,57
Trouvé %	51,19	5,90	8,58	19,47

- Chlorure de diméthyl-3-3 butynyl-1 sulfonyle : 10 g (0,05 Mole) d'acide sulfonique sont mis à réagir sur un excès de PCl_5 dans le chloroforme. Après chauffage à 100° pendant 2 heures, le mélange est versé dans l'eau glacée et extrait au chloroforme. Par distillation, nous isolons 4 g de chlorure de sulfonyle (Rdt = 54 %).

$(CH_3)_3CC{\equiv}CSO_2Cl$

E_5 = 75-77° n_D^{20} = 1,4672 d_4^{20} = 1,164

- Analyse :	C	H	S	Cl
Calculé %	39,88	4,98	17,72	19,66
Trouvé %	39,90	5,12	18,10	20,04

- Préparation du diméthyl-3,3 butynyl-1 sulfonate de triméthylsilyle à partir de l'acide

9 g d'acide sulfonique α-acétylénique sont traités par un excès de triméthylchlorosilane au reflux de ce dernier pendant deux heures. Par distillation, nous obtenons 10 g d'ester silicié XXII.

5° - BIS(TRIALCOYLSILYL)ACETYLENES

- Esters sulfoniques α-acétyléniques α'-siliciés

Le mode opératoire utilisé est toujours le même. A partir de 17 g (0,1 Mole) de bis(triméthylsilyl)acétylène et 18,8 g (0,1 Mole) de chlorosulfonate de triméthylsilyle, nous isolons tout d'abord 10 g de triméthylchlorosilane (Rdt = 92 %) puis 20 g de triméthylsilylacétylènesulfonate de triméthylsilyle (Rdt = 80 %), XXIII.

Avec le bis(triéthylsilyl)acétylène, les rendements sont du même ordre.

Les caractéristiques des dérivés sulfoniques α-acétyléniques α'-siliciés sont rassemblés dans le tableau 14.

- Acides sulfoniques α-acétyléniques α'-siliciés

Le sulfonate silicié en solution dans l'éther est traité par 5 cm^3 d'eau ; après évaporation, nous obtenons un solide que nous recristallisons dans le tétrachlorure de carbone. Les rendements sont de l'ordre de 90 %. Les acides sulfoniques ainsi obtenus sont décrits dans le tableau 15.

TABLEAU 14

$R_3SiC{\equiv}CSO_3SiR_3$	Eb°/ mm-Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	ANALYSE							
				C		H		S		Si	
				Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%
$R = CH_3$	E_1= 105	1,4428	1,015	38,40	38,30	7,20	7,21	12,80	12,97	22,40	22,97
$R = C_2H_5$	E_5= 150 152	1,4682	0,994	50,29	50,10	8,98	8,96	9,58	9,50	16,76	16,82

TABLEAU 15

$R_3SiC{\equiv}CSO_3H,2H_2O$	F°	I.A.		ANALYSE							
				C		H		S		Si	
		Calc.	Tr.	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%	Calc.%	Tr.%
$R = CH_3$ XXIII$_a$	102	261	253	28,04	28,19	6,54	6,59	14,95	15,32	13,08	13,04
$R = C_2H_5$	63-64	218	216	37,50	37,30	7,81	7,78	12,50	12,65	10,94	11,0

- Chlorure de triméthylsilyl acétylènesulfonyle

Par action de 20 g de PCl_5 sur 11 g d'acide triméthylsilyl acétylènesulfonique, selon la méthode indiquée pour le dérivé tertiobutylé, nous obtenons 5 g de chlorure de sulfonyle (Rdt = 50 %).

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_2Cl$$

E_3 = 73-75° $\quad n_D^{20}$ = 1,4663 $\quad d_4^{20}$ = 1,148

- Analyse	C	H	S	Si	Cl
Calculé %	30,53	4,58	16,28	14,25	18,06
Trouvé %	30,35	4,58	15,70	14,42	18,33

- Dibromo-1,2 triméthylsilyl-2 éthylènesulfonate de triméthylsilyle

Le sulfonate silicié : 12,5 g (0,05 Mole) est traité par 8 g (0,05 Mole) de brome en solution dans CCl_4, chauffé 8 heures à 60-70° puis distillé.

Nous obtenons ainsi 12 g de dérivé sulfonique silicié dibromé (Rdt = 60 %) :

$$(CH_3)_3SiC(Br)=C(Br)SO_3Si(CH_3)_3$$

E_1 = 130-132° $\quad n_D^{20}$ = 1,5114 $\quad d_4^{20}$ = 1,505

I.A. calculé = 136 $\qquad$ I.A. trouvé = 137

- Analyse :	C	H	S	Si	Br
Calculé %	23,41	4,39	7,80	13,65	39,02
Trouvé %	23,44	4,42	7,81	13,80	38,88

- Dibromo-1,2 triméthylsilyl-2 éthylene sulfonate de sodium

Par hydrolyse du dérivé précédent, puis neutralisation par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, on obtient le sel de sodium correspondant.

$$(CH_3)_3SiC(Br)=C(Br)-SO_3Na$$

(sel de s.benzylthiouronium, F = 146-147° (acétate de méthyle)

- Chlorure de dibrmo-1,2 triméthylsilyl-2 éthylène sulfonyle

Par action de PCl_5 sur le sel de sodium ci-dessus, nous obtenons le chlorure de sulfonyle :

$$(CH_3)_3SiC(Br)=C(Br)SO_2Cl \qquad F = 123°$$

- Silylation de l'acide XXIIIa

11,5 g de XXIIIa sont traités par un excès de triméthylchlorosilane au reflux de ce dernier pendant 2 heures ; par distillation, nous isolons 10 g de XXIII (Rdt 71 %).

B - SULFONATION PAR LE DIOXANNE, SO_3

a) Mode opératoire

Le dioxanne, SO_3 préparé selon la méthode indiquée (p.68) en solution dans le chlorure de méthylène est ajouté au dérivé acétylénique α-silicié. Les divers produits sont isolés et identifiés suivant les différentes techniques utilisées dans le cas de la sulfonation par $ClSO_3Si(CH_3)$.

b) Sulfonation du diméthyl-3,3 butynyl-1 triméthylsilane

8,5 g (0,05 Mole) de "dioxanne, SO_3" en solution dans 50 cm^3 de CH_2Cl_2 sont ajoutés à 7,5 g (0,05 Mole) de $(CH_3)_3CC{\equiv}CSi(CH_3)_3$. On observe une réaction exothermique. L'addition terminée, on élimine le solvant sous pression réduite ; dans le ballon réactionnel il reste un mélange solide-liquide qui est essoré.

Le solide, 8 g (Rdt 67 %), est lavé à l'eau, puis séché. Il s'agit du diméthyl-3,3 triméthylsilyl-1 butène-1 sultone-1,2 :

$$(CH_3)_3CC=CSi(CH_3)_3 \qquad F = 70° \qquad XXIV$$

Ce composé est très peu stable ; il se décompose violemment à température ambiante. Le liquide obtenu est un mélange équimoléculaire de diméthyl-3-3 butynyl-1 triméthylsilane et d'un composé qui, par hydrolyse puis neutralisation par Na_2CO_3 conduit au disulfonate XXIb :

$$(CH_3)_3CC(=O)-CH(SO_3Na)_2,\ H_2O$$

(Sel de S-benzylthiouronium, F = 230-231°)

c) Désulfonation de XXIV

23,5 g (0,1 Mole) de XXIV sont ajoutés à 16 g de phényltriméthylsilane; nous observons une réaction exothermique. Par distillation, nous isolons 11 g (Rdt : 71 %) de tertiobutylacétylène silicié initial (E_{760} = 124°) puis 18 g (Rdt : 77 %) de phénylsulfonate de triméthylsilyle, E_{25} = 163°.

RESUME ET CONCLUSION

Par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur les aryl ou alcénylsilanes, nous n'observions que des réactions de désilylation par insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium des liaisons aryl-Si, vinyl-Si ou allyl-Si.

Avec les alcynes siliciés de type $\Sigma C{\equiv}CSiR_3$, ces réactions ont également lieu mais nous notons dans ces cas la formation de dérivés correspondant à une addition de SO_3 à la triple liaison sans scission de la liaison carbone-silicium, addition qui, dans certains cas, peut devenir prépondérante. D'une manière générale, le type de réaction est lié à la nature du substituant.

Les réactions de scission carbone-silicium sans addition à la triple liaison conduisent à des esters siliciés d'acides sulfoniques α-acétyléniques : $\Sigma C{\equiv}CSO_3SiR_3$. Par hydrolyse de ces derniers, on obtient en général des acides sulfoniques β-cétoniques qui proviennent d'une hydratation de la liaison acétylénique. Cependant lorsque le substituant est un groupe trialcoylsilyle, l'hydratation de la triple liaison n'a pas lieu et les acides sulfoniques α-acétyléniques sous formes d'hydrates, ont pu être isolés.

Avec certains alcynes α-siliciés, Σ étant un groupement aliphatique saturé, la réaction de scission est concurrencée par des additions de SO_3 à la triple liaison. Les produits prépondérants sont des dérivés sulfoniques siliciés, éthyléniques, non hydrolysables, de structure cyclique, qui constituent, à notre connaissance, une nouvelle classe de composés sulfoniques.

Dans le cas où Σ est un groupement tertiobutyle, on obtient un composé disulfonique de type $\Sigma C(SO_3)=CSO_3SiR_3$. Une désul-

fonation permet de régénérer la triple liaison et l'ester sulfonique silicié α-acétylénique correspondant a pu être ainsi préparé. Il est hydrolysé sans hydratation de la liaison acétylénique et donne un acide sulfonique α-acétylénique.

Ce composé et les acides sulfoniques α-acétyléniques α'-siliciés ci-dessus sont, à notre connaissance, les premiers exemples d'acides sulfoniques α-acétyléniques décrits jusqu'à ce jour.

Pour expliquer la formation de ces composés, nous avons proposé divers mécanismes ; nous avons retenu l'hypothèse faisant intervenir l'agent sulfonant sous une forme de type SO_3, $ClSi(CH_3)_3$.

CINQUIEME PARTIE

SULFONATION DES TETRAALCOYLSILANES

ET DES HEXAALCOYLDISILANES

INTRODUCTION

La scission de la liaison R-Si (R étant un groupement aliphatique saturé), a lieu également sous l'action des agents électrophiles ; toutefois elle est moins facile que celle observée lorsque R est un groupement insaturé.

Le chlore et le brome ne provoquent pas cette scission ; on observe plutôt des réactions de substitution au niveau des liaisons C-H (52). Cependant l'iode, en présence d'iodure d'aluminium comme catalyseur, permet la désilylation (117) :

$$(C_2H_5)_4Si + 2I_2 \xrightarrow{AlCl_3} (C_2H_5)_2SiI_2 + 2C_2H_5I$$

Les acides halogénés sont en général inactifs, mais la réaction de scission peut être réalisée lorsqu'on opère en présence de chlorure d'aluminium (118), (119).

$$R_4Si + HX \xrightarrow{AlCl_3} R_3SiX + RH \qquad X = Cl, Br.$$

Lorsque les groupements R liés à l'atome de silicium sont différents, on observe une facilité de scission dans l'ordre :

$$CH_3 \rangle C_2H_5 \rangle n.C_4H_9 \rangle i.C_3H_7 \qquad (118)$$

On observe également une réaction de scission de la liaison carbone saturé-silicium par le système halogénure d'alcoyle, chlorure d'aluminium (120), (121), (122) :

$$(n.C_4H_9)_4Si + i.C_5H_{11}Cl \xrightarrow{AlCl_3} (n.C_4H_9)_3SiCl + i.C_5H_{11}\text{-}C_4H_9$$

Divers auteurs ont décrit une réaction entre le chlorure d'aluminium et les tétraalcoylsilanes (123), (124) du type :

$$(C_2H_5)_4Si + 4\ AlCl_3 \longrightarrow SiCl_4 + 4\ C_2H_5AlCl_2$$

Cependant des études récentes ont montré que la scission de la liaison Si-C par $AlCl_3$, en utilisant des réactifs rigoureusement anhydres, n'avait pas lieu dans les conditions précisées par les auteurs ci-dessus (60).

Des réactions de désilylation par le chlorure de gallium (125) et le chlorure mercurique (126) ont également été décrites. Le chlorure d'indium est sans action.

Les réactions de scission de la liaison R-Si par l'acide sulfurique concentré sont connues depuis longtemps (127). Dans le cas des tétraalcoylsilanes, elle a lieu à température assez élevée et conduit, en particulier, à des sulfates siliciés.

Avec des dérivés de type $(CH_3)_3SiCH_2X$ dans lesquels X est un groupement fonctionnel : halogénure, amine, ester, acide, on observe une réaction à basse température, la scission intervenant toujours au niveau d'une des liaisons CH_3-Si. Il se forme des sulfates siliciés qui, par hydrolyse, donnent les siloxanes correspondants : (128), (129) :

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + H_2SO_4 \longrightarrow CH_4 + HSO_4\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-CH_2Cl \xrightarrow{H_2O} \left[(CH_3)_2SiCH_2Cl\right]_2O$$

La scission de la liaison R-Si dans les hexaalcoyldisilanes par les réactifs électrophiles a lieu plus facilement que dans les tétraalcoylsilanes. Citons en particulier :

- l'action du système HCl, $AlCl_3$ qui constitue un bon moyen d'accès aux disilanes dichlorés (130) :

$$(CH_3)_3Si\text{-}Si(CH_3)_3 + 2HCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_4 + Cl(CH_3)_2Si\text{-}Si(CH_3)_2Cl$$

- des réactifs d'acylation de type FRIEDEL et CRAFTS (131) :

$$R_3Si\text{-}SiR_3 + R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \xrightarrow{AlCl_3} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}R' + ClR_2Si\text{-}SiR_3$$

- de l'acide sulfurique concentré, qui conduit à des sulfates siliciés à partir desquels il est facile de passer aux halogénures correspondants (132) :

$$R_3Si\text{-}SiR_3 \xrightarrow{H_2SO_4} HSO_4R_2Si\text{-}SiR_3 \xrightarrow{NH_4X} XR_2Si\text{-}SiR_3$$

X = Cl, F

Lors de la sulfonation des dérivés organosiliciés étudiés jusqu'ici, la scission carbone-silicium avait lieu d'une manière univoque au niveau de l'atome de carbone appartenant à un système insaturé, ces résultats étant d'ailleurs en accord avec ceux observés dans d'autres scissions électrophiles.

Cependant, nous venons de voir que ces dernières, quoique plus difficiles, peuvent également intervenir dans le cas des composés ne comportant que des liaisons carbone aliphatique-silicium.

On pouvait alors penser que le chlorosulfonate de triméthylsilyle permettrait aussi cette réaction.

CHAPITRE I

SULFONATION DES TETRAALCOYLSILANES

A - RESULTATS

1° - SULFONATION DU TETRAETHYLSILANE

Nous observons une réaction par chauffage des deux réactifs à 90-100°. Il se forme deux groupes de produits : du triméthylchlorosilane et de l'éthanesulfonate de triéthylsilyle ; du triéthylchlorosilane et de l'éthanesulfonate de triméthylsilyle (prédominance des composés du premier type), réaction 1.

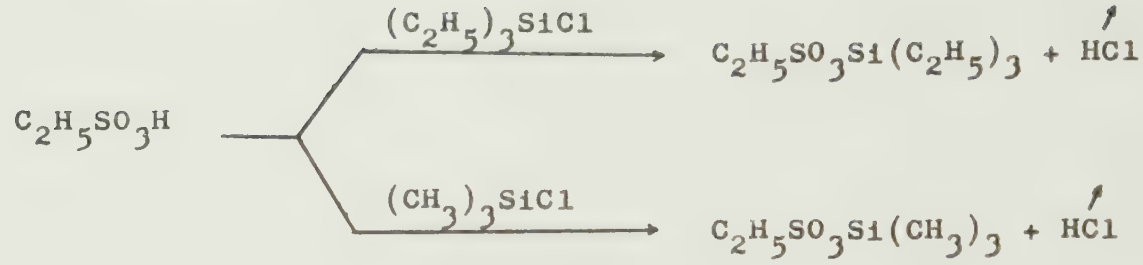
$$C_2H_5Si(C_2H_5)_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \longrightarrow \begin{cases} (CH_3)_3SiCl + \underset{\text{XXV}}{C_2H_5SO_3Si(C_2H_5)_3} & 1 \\ (C_2H_5)_3SiCl + \underset{\text{XXVI}}{C_2H_5SO_3Si(CH_3)_3} & 2 \end{cases}$$

La réaction est analogue à celle observée avec les aryl, vinyl ou alcynylsilanes. La formation du composé, XXV, en particulier, correspond à une insertion de SO_3 au niveau d'une des liaisons carbone-silicium comme nous l'avons déjà vu.

Pour identifier ces sulfonates siliciés nous utiliserons les méthodes décrites précédemment.

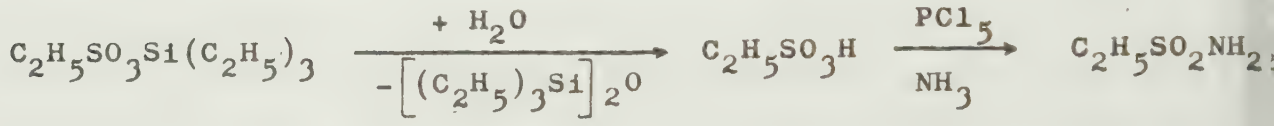
a) Recoupement de structure

Par action du triéthylchlorosilane ou du triméthylchlorosilane respectivement sur l'acide éthanesulfonique, nous avons préparé les dérivés sulfoniques siliciés XXV et XXVI.



b) Produits d'hydrolyse

A partir de XXV nous obtenons de l'hexaéthyldisiloxane et de l'acide éthanesulfonique, identifié par son sulfonamide.



De même l'hydrolyse de XXVI conduit à l'hexaméthyldisiloxane et à l'acide éthanesulfonique.

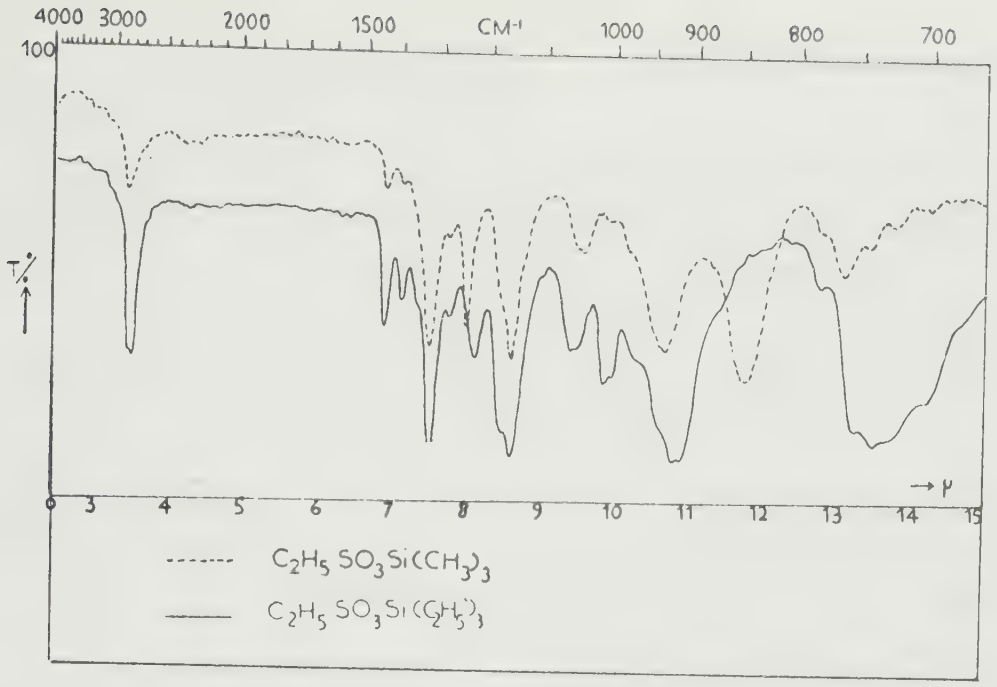
Les spectres infrarouges de ces dérivés sont en accord avec la structure proposée ; en effet, nous notons les principales bandes caractéristiques :

Dérivé XXV :

- $Si(C_2H_5)_3$: 1245, 730 cm^{-1}
- SO_2 : 1335, 1160 cm^{-1}

Dérivé XXVI :

- $Si(CH_3)_3$: 1260, 850 et 760 cm^{-1}
- SO_2 : 1335, 1160 cm^{-1}



2° - SULFONATION DU BUTYLTRIMETHYLSILANE

Nous avons vu (p. 195) que, lors des scissions électrophiles de tétraalcoylsilanes dissymétriques, la réaction avait lieu préférentiellement au niveau du groupement carbone le moins encombré. Il en est de même avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle.

En effet, il réagit sur le butyltriméthylsilane pour donner des dérivés siliciés de l'acide méthanesulfonique avec prépondérance de la réaction 1.

$$(CH_3)_3Si(CH_3)_2C_4H_9 \xrightarrow{ClSO_3Si(CH_3)_3} \begin{cases} (CH_3)_3SiCl + CH_3SO_3Si(CH_3)_2C_4H_9 & 1 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{XXVII} & \\ C_4H_9(CH_3)_2SiCl + CH_3SO_3Si(CH_3)_3 & 2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{XXVIII} & \end{cases}$$

Comme avec le tétraéthylsilane, la réaction principale correspond à une insertion de SO_3 au niveau de la liaison méthyl-silicium.

a) Recoupement de structure

Dérivé XXVII :

Ce composé qui est le méthanesulfonate de butyldiméthylsilyle a été également synthétisé par action de l'acide méthanesulfonique sur le butyldiméthylchlorosilane.

$$CH_3SO_3H + C_4H_9(CH_3)_2SiCl \longrightarrow \uparrow HCl + CH_3SO_3Si(CH_3)_2C_4H_9$$

Les constantes physiques et les caractéristiques physicochimiques de dérivés préparés selon ces deux méthodes sont rigoureusement identiques.

Dérivé XXVIII : Méthanesulfonate de triméthylsilyle.

Ce dérivé a été caractérisé en le comparant au produit de triméthylsilylation de l'acide méthanesulfonique.

$$CH_3SO_3H + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow \uparrow HCl + CH_3SO_3Si(CH_3)_3$$

b) Produits d'hydrolyse

L'hydrolyse des sulfonates siliciés ci-dessus conduit aux siloxanes correspondants et à l'acide méthanesulfonique, identifié par son sulfonamide.

$$CH_3SO_3Si(CH_3)_2C_4H_9 \xrightarrow{H_2O} \left[C_4H_9(CH_3)_2Si\right]_2O + CH_3SO_3H$$

$$CH_3SO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O} \left[(CH_3)_3Si\right]_2O + CH_3SO_3H$$

$$CH_3SO_3H \xrightarrow[NH_3]{PCl_5} CH_3SO_2NH_2$$

La spectrographie infrarouge et R.M.N. confirme les structures respectives des composés XXVII et XXVIII

3° - TETRABUTYLSILANE

Avec ce dérivé plus encombré que les précédents, la réaction de sulfonation est difficile ; même par chauffage prolongé, elle n'est pas complète ; de plus on note la formation de produits secondaires.

On obtient deux groupes de produits correspondants aux équations 1 et 2 avec prédominance de 1.

$$C_4H_9Si(C_4H_9)_3 \xrightarrow{ClSO_3Si(CH_3)_3} \begin{cases} (CH_3)_3SiCl + \underset{XXIX}{C_4H_9SO_3Si(C_4H_9)_3} & 1 \\ (C_4H_9)_3SiCl + \underset{XXX}{C_4H_9SO_3Si(CH_3)_3} & 2 \end{cases}$$

L'impureté est constituée par du chlorure de butanesulfonyle vraisemblablement formé par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur l'un des deux sulfonates siliciés. En effet, nous avons montré que $ClSO_3Si(CH_3)_3$ pouvait se comporter comme un agent de chloruration des esters (133).

Les composés XXIX : butanesulfonate de tributylsilyle et XXX , butanesulfonate de triméthylsilyle, ont été caractérisés comme les autres dérivés sulfoniques siliciés obtenus jusqu'ici.

a) Recoupement de structure

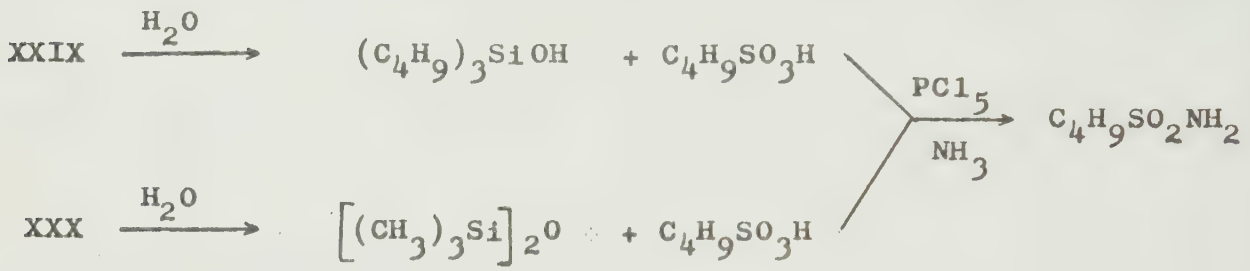
Par action de l'acide butanesulfonique respectivement sur le tributylchlorosilane et le triméthylchlorosilane, nous avons synthétisé XXIX et XXX :

$$C_4H_9SO_3H \xrightarrow{(C_4H_9)_3SiCl} \nearrow HCl + C_4H_9SO_3Si(C_4H_9)_3$$

$$C_4H_9SO_3H \xrightarrow{(CH_3)_3SiCl} \nearrow HCl + C_4H_9SO_3Si(CH_3)_3$$

b) Produits d'hydrolyse

L'hydrolyse des composés XXIX et XXX conduit respectivement au tributylsilanol et à l'hexaméthyldisiloxane et dans les deux cas à l'acide butanesulfonique caractérisé par son sulfonamide.



B - DISCUSSION ET MECANISME

Comme d'autres réactifs électrophiles, le chlorosulfonate de triméthylsilyle provoque la scission de la liaison carbone-silicium des tétraalcoylsilanes. Les produits prépondérants de la réaction sont des dérivés sulfoniques correspondants à une insertion de SO_3 au niveau d'une des liaison R-Si.

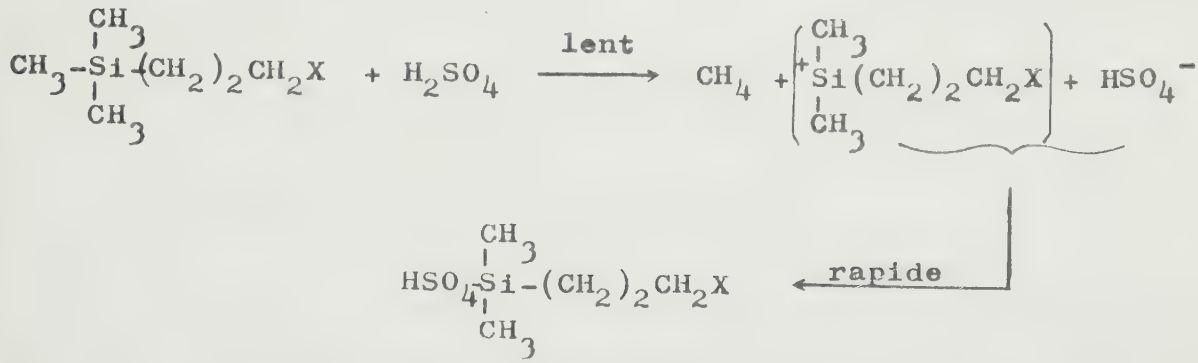
Cette réaction est donc analogue à celle observée avec les dérivés siliciés dans lesquels le groupe R est un système insaturé (aromatique, vinylique, acétylénique),quoique plus facile dans ces derniers cas.

Il nous faut également signaler que postérieurement à notre travail, des réactions de sulfonation des tétraalcoylsilanes ont été réalisées en utilisant l'anhydride sulfurique (134), (135).

Avant de proposer des hypothèses sur le mécanisme de cette sulfonation, il est nécessaire de rappeler quelques données concernant la scission de la liaison R-Si par l'acide sulfurique.

Pour expliquer la déméthylation des composés de type $(CH_3)_3Si(CH_2)_2CH_2X$ (X = COOH, Cl, NH_2) par H_2SO_4, SOMMER et Coll. (136) font appel à un mécanisme faisant intervenir une attaque

électrophile sur l'atome de carbone d'un des groupements méthyle :



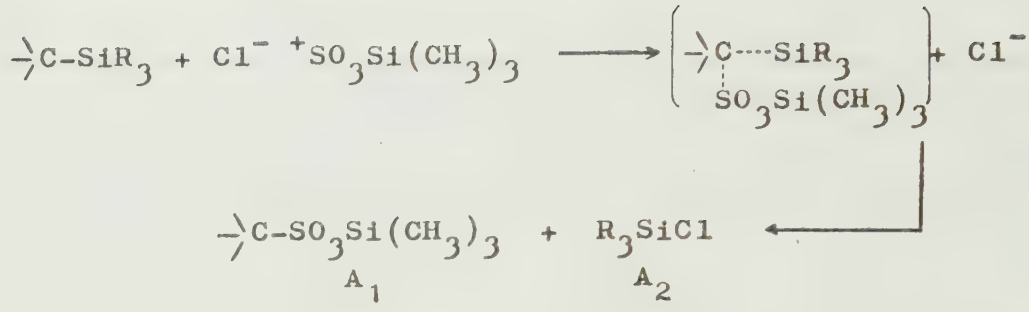
Selon SHORR, FREISER et SPEIER (137), la déméthylation peut être expliquée en envisageant tout d'abord une attaque nucléophile sur l'atome de silicium par suite de la formation d'un complexe entre H_2SO_4 et la fonction X, suivie d'une attaque électrophile au niveau de l'atome de carbone adjacent.

Pour expliquer la désilylation des tétraalcoylsilanes par le chlorosulfonate de triméthylsilyle, l'hypothèse d'un mécanisme par attaque électrophile au niveau d'un des groupes carbonés paraît plus vraisemblable.

Il nous faut également considérer cette réaction en fonction de la forme réactive de l'agent sulfonant qui, comme nous l'avons vu, peut réagir soit comme un ester chlorosulfonique sous sa forme ionisée, soit selon un transfert électronique concerté, ou encore comme un adduit de SO_3.

1° - <u>ESTER CHLOROSULFONIQUE</u> : $Cl^- \ {}^+SO_3Si(CH_3)_3$

Dans l'éventualité où le réactif intervient sous cette forme, on peut envisager un mécanisme de type substitution électrophile : attaque par le groupement ${}^+SO_3Si(CH_3)_3$ sur un des groupement carbonés, qui aurait pour effet de positiver d'avantage la liaison C-Si, favorisant ainsi une attaque de Cl^- au niveau du groupe silicié.



Ce mécanisme prévoit la formation des dérivés A_1 et A_2 qui sont isolés ; cependant ce sont des produits secondaires, les composés prépondérants étant d'une part le triméthylchlorosilane B_2, d'autre part le sulfonate silicié B_1 correspondant à une insertion de SO_3 dans la liaison R-Si.

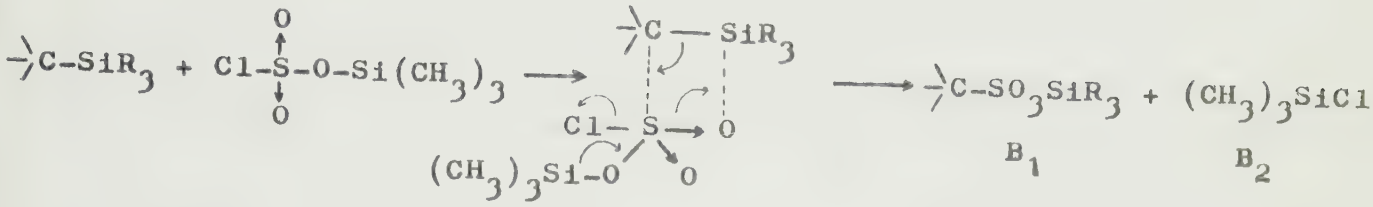
On pourrait cependant envisager la formation de ces derniers en faisant intervenir une réaction d'échange de groupes siliciés à partir des composés A_1 et A_2 :

Ces réactions ont effectivement lieu, mais elles sont en général réversibles et ne peuvent expliquer les rendements obtenus en dérivés de type B.

Un mécanisme dans lequel l'agent sulfonant interviendrait sous la forme $Cl^- \ {}^+SO_3Si(CH_3)_3$ ne nous permet donc pas d'expliquer entièrement la formation des dérivés sulfoniques obtenus au cours de ces réactions.

2° - MECANISME PAR TRANSFERT ELECTRONIQUE CONCERTE

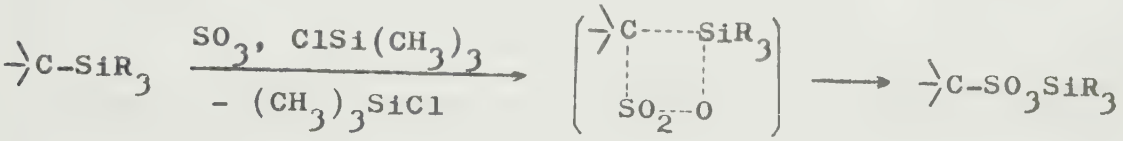
Cette hypothèse que nous avons déjà envisagée dans le cas des autres scissions carbone-silicium ferait intervenir un intermédiaire cyclique à 4 centres qui conduirait aux deux composés B_1 et B_2, produits prépondérants de la réaction.



B_1 B_2

3° - ADDUIT DE SO_3 : SO_3, $ClSi(CH_3)_3$

Dans l'hypothèse d'une telle forme réactive, on peut suppo-
er une attaque du groupement SO_3 sur un des atomes de carbone. Il
aurait ainsi formation d'un intermédiaire, qui évoluerait pour
onner le dérivé d'insertion de SO_3 : B_1



B_2 B_1

En résumé, la formation des dérivés B, qui sont les produits
btenus d'une manière prépondérante au cours des diverses réactions,
eut être expliquée par un des deux derniers mécanismes. En ce qui
oncerne les dérivés secondaires, c'est-à-dire A_1 et A_2, ils peuvent
tre formés soit à partir d'une réaction faisant intervenir la forme
onisée $Cl^- {}^+SO_3Si(CH_3)_3$, soit plus vraisemblablement par réaction
échange entre B_1 et B_2 comme nous l'avons vu précédemment.

- PARTIE EXPERIMENTALE

1° - SULFONATION DU TETRAETHYLSILANE

$(C_2H_5)_4Si$	15 g	(0,1 Mole)
$ClSO_3Si(CH_3)_3$	19 g	(0,1 Mole)

a) Mode opératoire

Les deux composés sont chauffés à 100-120° pendant 2 heures ; par distillation nous isolons les quatre produits suivants :

- $(CH_3)_3SiCl$ 8 g (Rdt : 74 %) E_{760} = 57-59°
- $(C_2H_5)_3SiCl$ 3 g (Rdt : 20 %) E_{760} = 145-146°
- $C_2H_5SO_3Si(CH_3)_3$ 4 g (Rdt : 20 %) (XXVI)
- $C_2H_5SO_3Si(C_2H_5)_3$ 15 g (Rdt : 67 %) (XXV)

Les constantes physiques et les résultats analytiques des deux derniers composés sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 16

Dérivés sulfoniques	E °/mm-Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	I. A.		Analyse			
						S		Si	
				Calc.	Tr.	Calc.%	Tr.%	Calc.%	T
$C_2H_5SO_3Si(CH_3)_3$ XXVI	E_{22}=112 114	1,4261	1,077	307	303	17,58	17,31	15,38	1
$C_2H_5SO_3Si(C_2H_5)_3$ XXV	E_6 = 90 91	1,4423	1,042	250	253	14,28	14,43	12,50	1

b) Produits de recoupement

Ethanesulfonate de triméthylsilyle

5,5 g (0,05 Mole) d'acide éthanesulfonique et 6 g (0,055 Mole) de triméthylchlorosilane en solution dans le benzène sont chauffés à 70-80°. Après 4 heures, le mélange initialement constitué par deux couches liquides est devenu homogène. En même temps, il s'est dégagé 0,05 Mole de gaz chlorhydrique.

Par distillation, nous isolons l'éthanesulfonate de triméthylsilyle : 8 g (Rdt = 87 %) :

E_{20} = 109-110° n_D^{20} = 1,4261 d_4^{20} = 1,077

I.A. calculé : 307 I.A. trouvé : 305

Ethanesulfonate de triéthylsilyle

Selon un processus identique, à partir de 5,5 g (0,1 Mole) d'acide éthanesulfonique et 8 g (0,05 Mole) de triéthylchlorosilane, nous obtenons 9,5 g (Rdt = 84 %) d'éthanesulfonate de triéthylsilyle :

E_6 = 90-91° n_D^{20} = 1,4423 d_4^{20} = 1,042

I.A. calculé : 250 I.A. trouvé : 255

c) Produits d'hydrolyse

Par hydrolyse de XXVI, nous obtenons de l'hexaméthyldisiloxane et une solution aqueuse d'acide éthanesulfonique. Après neutralisation au Na_2CO_3 de cette dernière et évaporation de l'eau, nous isolons le sel de sodium à partir duquel nous avons préparé le sulfonamide selon la méthode habituelle :

$C_2H_5SO_2NH_2$: F = 60-61°

XXV dans les mêmes conditions conduit à l'hexaéthyldisiloxane et à l'acide éthanesulfonique (sulfonamide, F = 60-61°).

2° - SULFONATION DU BUTYLTRIMETHYLSILANE

a) Mode opératoire

A partir de 14 g (0,1 Mole) de $C_4H_9Si(CH_3)_3$ et 19 g (0,1 Mole) de $ClSO_3SiMe_3$, nous obtenons les produits suivants :

- $(CH_3)_3SiCl$ 8 g (Rdt = 74 %) E_{760} = 57-59°
- $C_4H_9Si(CH_3)_2Cl$ 3 g (Rdt = 18 %) E_{760} = 139-140°
- $CH_3SO_3Si(CH_3)_3$ 4 g (Rdt = 24 %) XXVIII
- $CH_3SO_3Si(CH_3)_2C_4H_9$ 14 g (Rdt = 66 %) XXVII

Les caractéristiques de ces deux dérivés sont reportées dans le tableau suivant :

TABLEAU 17

Dérivés sulfoniques	E °/mm Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	I. A.		ANALYSE S		S
				Calc.	Tr.	Calc.%	Tr. %	Calc.%
XXVIII	E_{25}= 103 104	1,4235	1,102	333	337	19,04	18,87	16,66
XXVII	E_7 = 92 94	1,4334	1,039	266	270	15,24	15,03	13,33

b) Recoupement de structure

Selon la méthode indiquée pour les dérivés précédents, nous avons préparé XXVIII et XXVII par action de l'acide méthanesulfonique respectivement sur le triméthylchlorosilane et le butyldiméthylchlorosilane :

XXVIII : $CH_3SO_3Si(CH_3)_3$

(Rdt = 81 %) E_{25} = 103-104°, n_D^{20} = 1,4234, d_4^{20} = 1

XXVII : $CH_3SO_3Si(CH_3)_2C_4H_9$

(Rdt = 78 %) E_1 = 80-81°, n_D^{20} = 1,4333, d_4^{20} = 1,0

c) Produits d'hydrolyse

L'hydrolyse de ces composés conduit respectivement à l'hexaméthyldisiloxane et au dibutyl-1,3 tétraméthyldisiloxane et dans les deux cas à l'acide méthanesulfonique ; sulfonamide, F : 90-91°.

3° - SULFONATION DU TETRABUTYLSILANE

Suivant le même mode opératoire, nous mettons à réagir 25 g (0,1 Mole) de $(C_4H_9)_4Si$ et 19 g (0,1 Mole) de $ClSO_3Si(CH_3)_3$.

Par distillation, nous obtenons les composés suivants :

- $(CH_3)_3SiCl$: 5 g (Rdt = 50 %)
- Chlorure de butanesulfonyle : $C_4H_9SO_2Cl$: 1 g (Rdt = 1 %)
- un mélange de butanesulfonate de triméthylsilyle et de tributylchlorosilane (6,5 g) E_2 = 79-81°
- enfin du butanesulfonate de tributylsilyle : 17 g (Rdt=50%)

$C_4H_9SO_3Si(C_4H_9)_3$

E_1 = 154-156° n_D^{20} = 1,4517 d_4^{20} = 0,963

I.A. calculé : 167 I.A. trouvé : 164

- Analyse :

	S	Si
Calculé %	9,52	8,23
Trouvé %	9,24	8,47

Par hydrolyse, nous obtenons le tributylsilanol et l'acide butanesulfonique : sulfonamide F = 44-45°.

CHAPITRE II

SULFONATION DES HEXAALCOYLDISILANES

La scission de la liaison carbone-silicium dans ces composés a également lieu sous l'action des agents électrophiles ; d'une manière générale elle est plus facile à réaliser que dans le cas des tétraalcoylsilanes.

Nous n'avons étudié que la sulfonation de l'hexaméthyldisilane ; quelques essais nous permettent cependant de penser que des résultats voisins doivent être obtenus avec d'autres hexaalcoyldisilanes.

SULFONATION DE L'HEXAMETHYLDISILANE

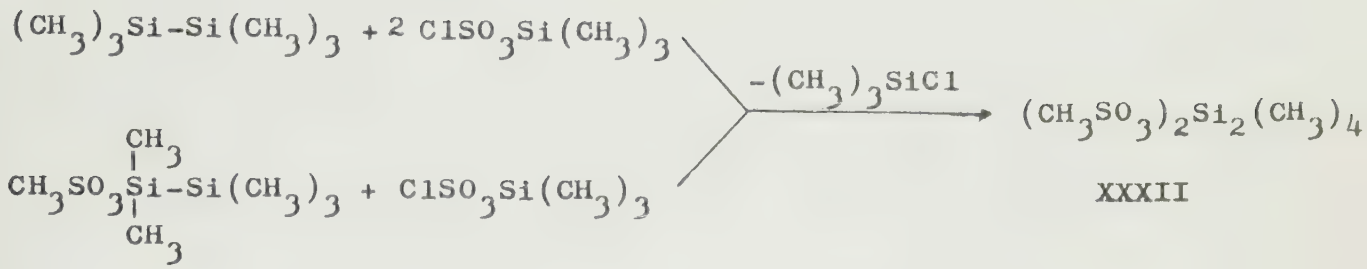
A - RESULTATS

Avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle, nous observons également une réaction de scission d'une ou de deux liaisons CH_3-Si, suivant qu'on utilise une ou deux molécules de chlorosulfonate par molécule de disilane. Les produits prépondérants correspondent également dans ces cas, à des dérivés d'insertion de SO_3.

1° - MONOSULFONATION

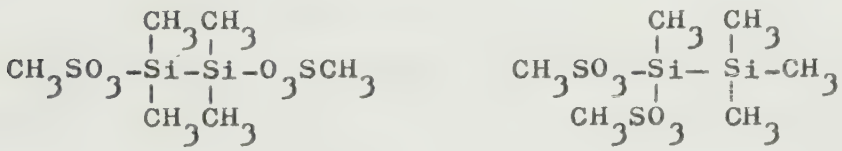
Lorsque les réactifs sont pris en quantité équimoléculaire, nous obtenons des dérivés monosulfoniques : (prédominance de 1) :

$$(CH_3)_3Si\text{-}Si(CH_3)_3 \xrightarrow{ClSO_3Si(CH_3)_3} \begin{cases} (CH_3)_3SiCl + CH_3SO_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}\text{-}Si(CH_3)_3 & 1 \\ \qquad\qquad\qquad\



Identification et structure du dérivé XXXII

Deux isomères sont à envisager pour XXXII : le dérivé symétrique XXXIIa et le composé dissymétrique XXXIIb. Nous avons pu montrer qu'il s'agissait en fait d'un mélange des deux et déterminer leur proportion respective.



XXXIIa

XXXIIb

La méthode utilisée est la suivante :

a) Alcoolyse :

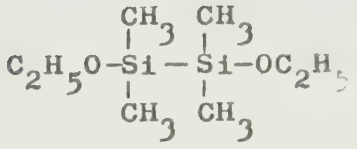
On sait que les sulfonates siliciés réagissent sur les alcools selon la réaction :

$$R\text{-}SO_3SiR'_3 + R''OH \longrightarrow RSO_3H + R'_3SiOR''$$

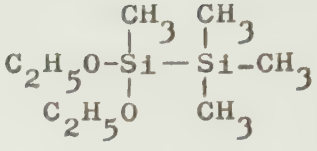
Cette réaction d'alcoolyse appliquée à XXXII doit conduire d'une part à l'acide méthanesulfonique qui a été effectivement mis en évidence, d'autre part à un dialcoxydisilane XXXIII de même structure que XXXII qui peut-être soit de type (a), soit de type (b) ou encore un mélange des deux.

$$(CH_3SO_3)_2Si_2(CH_3)_4 + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2\ CH_3SO_3H + (C_2H_5O)_2Si_2(CH_3)_4$$

XXXIII



(a)



(b)

b) Scission de la liaison Si-Si

CALAS et Coll. (30), (138) ont montré que la liaison Si-Si des disilanes était facilement scindée par les halogénures métalliques ($CuCl_2$, $HgCl_2$) pour donner les chlorosilanes correspondants. Cette réaction constitue une bonne méthode d'étude de leur structure.

Par action du chlorure cuivrique sur le composé XXXIII nous devons obtenir, dans ces conditions, de l'éthoxydiméthylchlorosilane s'il s'agit de (a), du diéthoxylméthylchlorosilane et du triméthylchlorosilane s'il s'agit de (b) ; enfin un mélange de ces trois chlorosilanes si le disilane alcoxylé est lui-même un mélange :

(a) $\xrightarrow{CuCl_2}$ $Cu_2Cl_2 + 2\ C_2H_5O\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-Cl$

a_1

(b) $\xrightarrow{CuCl_2}$ $Cu_2Cl_2 + C_2H_5O\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5O}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-Cl + (CH_3)_3SiCl$

b_1 b_2

L'analyse chromatographique montre que nous avons ces trois dérivés chlorosiliciés, ce qui indique que l'alcoxydisilane XXXIII et par conséquent le dérivé sulfonique XXXII sont des mélanges d'isomères. La proportion des chlorosilanes permet de retrouver celle des deux esters sulfoniques siliciés, XXXIIa : 70 %, XXXIIb : 30 %.

B - MECANISME

Il est très vraisemblable que le mécanisme de cette réaction est le même que celui de la sulfonation des tétraalcoylsilanes.

C - PARTIE EXPERIMENTALE

1° - MONOSULFONATION

$(CH_3)_3Si\text{-}Si(CH_3)_3$: 16 g (0,11 Mole)

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: 19 g (0,11 Mole)

Le mode opératoire est toujours le même. Par distillation, nous obtenons les dérivés suivants :

- $(CH_3)_3SiCl$: 6 g (Rdt = 54 %)
- $Cl(CH_3)_2Si\text{-}Si(CH_3)_3$: 6 g (Rdt = 36 %)
- $CH_3SO_3Si(CH_3)_3$ (XXVIII) : 6,5 g (Rdt = 35 %)
- $CH_3SO_3Si(CH_3)_2\text{-}Si(CH_3)_3$ (XXXI) : 11 g (Rdt = 48 %)

Les constantes physiques et résultats analytiques de ces derniers sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 18

Dérivés sulfoniques	E °/mm-Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	I.A.		Analyse			
						S		Si	
				Calc.	Tr.	Calc.%	Tr.%	Calc.%	T
XXVIII	E_{25}=103 104	1,4235	1,102	333	338	19,04	19,21	16,66	1
XXXI	E_4 = 87 88	1,4485	1,037	248	251	14,16	13,97	24,77	2

- Dérivés d'hydrolyse

L'hydrolyse de ces deux composés conduit respectivement à l'hexaméthyldisiloxane et au bis(pentaméthyldisilyl)monoxane et dans les deux cas à l'acide méthanesulfonique : sulfonamide, F = 90°.

2° - DISULFONATION

XXXI : 35 g (0,16 Mole)

$ClSO_3Si(CH_3)_3$: 29 g (0,15 Mole)

- chauffage des deux réactifs à 130° pendant 4 heures.

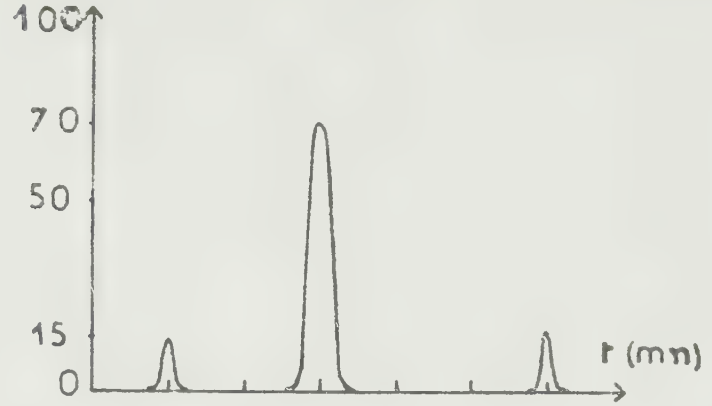
Nous isolons les composés ci-après :

- $(CH_3)_3SiCl$: 11 g (Rdt = 68 %)
- CH_3SO_2Cl : 2 g (Rdt = 7 %) E_{760}=1
- $(CH_3SO_3)_2Si_2(CH_3)_4$ XXXII : 28 g (Rdt = 62 %)

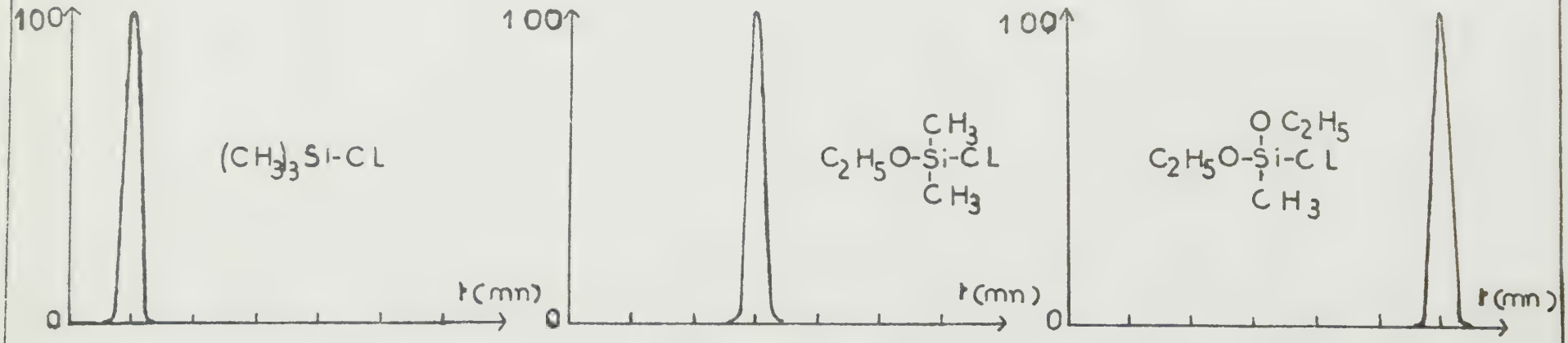
Les caractéristiques de ce dernier sont les suivantes :

E_1 = 185-186° F = 120-122° (tube scellé)

I.A. calculé : 366 I.A. trouvé : 370



Liquide obtenu par action de $Cu Cl_2$ sur $(C_2H_5O)_2Si_2(CH_3)_4$



CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

colonne SILICONE – CELITE 20%

température 100°

F et M. 810 R.12

H_2 2 L/mn

pression 3 kg/cm²

Analyse :	S	Si
Calculé %	10,45	18,30
Trouvé %	10,18	18,54

- Etude de la structure du dérivé disulfonique

Alcoolyse : A une suspension de 17 g (0,05 Mole) de XXXII dans le cyclohexane, nous ajoutons 5,6 g (0,12 Mole) d'éthanol absolu, puis nous chauffons 4 heures au reflux du solvant. Après refroidissement, les deux couches liquides formées sont séparées par décantation.

La couche inférieure est constituée par l'acide méthanesulfonique ; la couche supérieure est une solution cyclohexanique du diéthoxytétraméthyldisilane qui est isolé après distillation :

$$(C_2H_5O)_2Si_2(CH_3)_4$$

$$E_{30} = 76\text{-}77° \qquad n_D^{20} = 1,4221 \qquad d_4^{20} = 0,851$$

Scission de la liaison Si-Si : 8 g de dialcoxydisilane et 14 g de chlorure cuivrique anhydre sont chauffés à 50° pendant une heure. Par distillation nous recueillons un mélange de chlorosilanes (E_{760} = 85-105°) qui ont été identifiés et dosés au moyen de la chromatographie en phase vapeur.

Le chromatogramme présente trois pics, correspondant respectivement au triméthylchlorosilane : 15 %, à l'éthoxydiméthylchlorosilane : 70 % ; enfin au diéthoxyméthylchlorosilane : 15 %.

RESUME ET CONCLUSION

La scission de la liaison carbone aliphatique-silicium peut également avoir lieu sous l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle.

Les produits de la réaction sont principalement des esters sulfoniques siliciés qui correspondent aux dérivés d'insertion de SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium d'une des liaisons R-Si.

La facilité de cette scission est en général liée à l'encombrement stérique du groupe carboné ; on note une décroissance dans l'ordre : $CH_3 \rangle C_2H_5 \rangle C_4H_9$.

Avec l'hexaméthyldisilane, on observe une réaction du même type qui conduit à un mono-ou à un dialcoylsulfonate disilicié.

La sulfonation des alcoylsilanes par le chlorosulfonate de triméthylsilyle peut être considérée comme un bon moyen d'accès aux acides alcanesulfoniques, libérés facilement par hydrolyse des esters sulfoniques trialcoylsiliciés.

Ceux-ci peuvent être également utilisés pour préparer des dérivés trialcoylsiliciés fonctionnels, en particulier des chlorosilanes ou des alcoxysilanes.

RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons étudié la sulfonation de composés organosiliciques de formule générale Σ-SiΣ'_3 dans lesquels Σ est un groupe hydrocarboné saturé ou non et Σ' un groupe aliphatique saturé.

Comme agent de sulfonation, nous avons le plus souvent utilisé un dérivé organosilicié, le chlorosulfonate de triméthylsilyle, dont les propriétés sulfonantes sont comparables à celles de l'anhydride sulfurique tout en étant moins oxydant que ce dernier.

Nous avons également fait appel aux dérivés d'addition de l'anhydride sulfurique tels que le "dioxanne, SO_3" ou les "amides, SO_3" et constaté qu'ils sont moins réactifs que le chlorosulfonate de triméthylsilyle.

D'une manière générale, la nature du groupement Σ lié à l'atome de silicium a une influence déterminante d'une part sur la facilité de la sulfonation, d'autre part sur la nature du composé sulfonique formé.

- Lorsque Σ est un groupe aromatique, nous observons une sulfonation du noyau par insertion de SO_3 au niveau de la liaison Ar-Si ; cette réaction conduit d'une manière univoque à des arylsulfonates siliciés qui, par hydrolyse, donnent les acides arylsulfoniques correspondants. Dans le cas de dérivés substitués de type R-ArSiΣ'_3, on obtient l'ester sulfonique, puis l'acide, de même structure que le dérivé arylsilicié de départ à l'exclusion des autres isomères de position. Cette méthode peut donc être intéressante pour préparer des acides arylsulfoniques substitués, en particulier les dérivés méta.

- Lorsque Σ est un groupe vinylique ou allylique, la réaction est du même type et conduit à des vinyl ou allylsulfonates siliciés donnant facilement, par hydrolyse, les acides sulfoniques correspondants. Cette réaction constitue une bonne méthode de préparation de ces acides : en particulier elle nous a permis de synthétiser l'acide méthyl-2 propène-1 sulfonique et ses dérivés qui, à notre connaissance, n'étaient pas décrits.

- Lorsque Σ est un groupe aliphatique saturé, la réaction de sulfonation intervient comme précédemment ; toutefois les rendements en alcoylsulfonates siliciés sont légèrement inférieurs à ceux obtenus avec les dérivés comportant des groupes insaturés.

La sulfonation des alcynes siliciés ($RC{\equiv}CSi\Sigma'_3$) est plus complexe. La réaction de sulfonation par insertion de SO_3 au niveau de la liaison $C\text{-}Si\Sigma'_3$ a lieu dans de nombreux cas mais elle est quelquefois concurrencée par une addition à la triple liaison, l'évolution de la réaction étant généralement liée à la nature du substituant R.

°L'insertion de SO_3 est prépondérante lorsque R est un groupement accepteur d'électrons ou un groupe trialcoylsilyle ; il se forme dans ces conditions des sulfonates siliciés α-acétyléniques.

°L'addition de SO_3 a lieu principalement lorsque R est donneur d'électrons (groupe aliphatique saturé) ; il faut cependant distinguer deux cas :

- R est une chaîne linéaire : les produits prépondérants sont des composés éthyléniques sulfoniques C-siliciés de forme dimère.

- R est un groupe ramifié : nous obtenons d'une manière univoque des composés disulfoniques éthyléniques qui peuvent perdre un des groupements SO_3 et donner des sulfonates siliciés α-acétyléniques qui ne sont pas accessibles directement.

Les esters sulfoniques acétyléniques ainsi obtenus constituent une nouvelle classe de dérivés siliciés. Comme les autres esters de ce type, ils sont facilement hydrolysés. Dans de nombreux cas, l'hydrolyse est accompagnée d'une hydratation de la triple liaison et nous n'isolons pas l'acide sulfonique α-acétylénique mais l'acide sulfonique cétonique.

Cependant, lorsque R est un groupe $(CH_3)_3C$ ou R_3Si, nous avons pu obtenir les acides sulfoniques α-acétyléniques, isolés sous forme d'hydrates. A notre connaissance, il s'agit de la première synthèse de cette catégorie d'acides sulfoniques.

Pour expliquer ces diverses réactions de sulfonation, nous avons proposé trois hypothèses de mécanisme ; nous avons retenu en particulier celle qui fait intervenir l'agent de sulfonation sous une forme d'adduit schématisé par la formule "SO_3, $ClSi(CH_3)_3$" dont la structure a été envisagée.

Ce travail met en évidence l'utilisation des dérivés organosiliciés dans l'étude des réactions de sulfonation.

- En effet, d'une part, ces réactions ont été réalisées principalement au moyen du chlorosulfonate de triméthylsilyle. Ce composé silicié, facilement manipulable, s'est montré un agent de sulfonation comparable aux agents classiques (SO_3, $ClSO_3H$, H_2SO_4) sans présenter certains de leurs inconvénients.

- D'autre part, à partir de nombreux dérivés de type $\Sigma\text{-}Si\Sigma'_3$ il est possible de synthétiser les sulfonates siliciés de formule $\Sigma\text{-}SO_3Si\Sigma'_3$. Ces composés étant soit distillables, soit cristallisables, donc de purification facile, il nous a été possible d'étudier quelques-unes de leurs propriétés chimiques et physicochimiques. Citons en particulier la réaction d'hydrolyse qui permet d'obtenir aisément les acides sulfoniques correspondants.

Ce travail constitue également un nouvel exemple de l'intérêt des composés organosiliciés en Chimie Organique.

Ainsi, l'utilisation de ces dérivés nous a permis de préparer des composés fonctionnels qui n'avaient jamais été obtenus, notamment des acides sulfoniques α-acétyléniques α'-siliciés et des acides sulfoniques α-acétyléniques.

A P P E N D I C E

NOUVEAUX DERIVES SYNTHETISES

Nous adopterons les abréviations suivantes :

Me = CH_3 ; Et = C_2H_5 ; n.Pr = n.C_3H_7 ; nBu = n.C_4H_9

t.Bu = t.C_4H_9 ; ϕ = C_6H_5

I - ALCYNES α-SILICIES

$Bu_3SiC{\equiv}CSiBu_3$ p. 18
$\phi C{\equiv}CSiEt_2Me$ p. 18
n.$BuC{\equiv}CSiEt_2Me$ p. 18
n.$BuC{\equiv}CSiPr_3$ p. 18
t.$BuC{\equiv}CSiMe_3$ p. 19
t.$BuC{\equiv}CSiEt_3$ p. 18
t.$BuC{\equiv}CSiPr_3$ p. 18

II - ESTERS SULFONIQUES SILICIES

$\phi SO_3Si\phi Me_2$ p. 63
$\phi SO_3Si\phi_2Me$ p. 63
$\phi(SO_3SiMe_3\ (1),\ OSiMe_3\ (4))$ p. 65
$\phi(SO_3SiMe_3\ (1),\ OSiMe_3\ (3))$ p. 65
$\phi(SO_3SiMe_3\ (1),\ OSiMe_3\ (2))$ p. 65
$\phi(SO_3SiMe_3\ (1),\ OMe\ (2))$ p. 75
$\phi(SO_3SiMe_3\ (1),\ OMe\ (4))$ p. 76
$CH_2{=}CHSO_3SiMe_3$ p.110
$CH_2{=}CHSO_3SiEt_3$ p.112
$(CH_3)_2C{=}CHSO_3SiMe_3$ p.114
$CH_2{=}CHCH_2SO_3SiMe_3$ p.121
$\phi C{\equiv}CSO_3SiMe_3$ p.174
$\phi C{\equiv}CSO_3SiEt_2Me$ p.174
$\phi(Br)C{=}C(Br)SO_3SiMe_3$ p.176
$\phi(Et_2MeSi)C{=}CHSO_3SiMe_3$ p.177
$ClCH_2C{\equiv}CSO_3SiMe_3$ p.177
t.$BuC{=}C(SO_3SiMe_3)(SO_3)$ p.181

$t.BuC{\equiv}CSO_3SiMe_3$ p.182
$Me_3SiC{\equiv}CSO_3SiMe_3$ p.185
$Et_3SiC{\equiv}CSO_3SiEt_3$ p.185
$Me_3Si(Br)C{=}C(Br)SO_3SiMe_3$ p.186
$MeSO_3SiMe_3$ p.210
$EtSO_3SiMe_3$ p. 208
$EtSO_3SiEt_3$ p. 208
$MeSO_3SiBuMe_2$ p. 210
$BuSO_3SiBu_3$ p. 211
$MeSO_3Si(Me_2)SiMe_3$ p. 218
$(MeSO_3)_2Si_2Me_4$ p. 218

III - DERIVES SULFONIQUES SILICIES

$\left[\begin{array}{l}\emptyset C{=}CSiMe_3\\ \quad SO_3^-\end{array}\right]_2$ p.174
$\left[\begin{array}{l}\emptyset C{=}CSiEt_2Me\\ \quad SO_3^-\end{array}\right]_2$ p.174
$\left[\begin{array}{l}n\text{-}BuC{=}CSiMe_3\\ \quad SO_3^-\end{array}\right]_2$ p.179
$t.BuC{=}\underset{SO_3}{\overset{}{\diagdown\diagup}}CSiMe_3$ p.188
$\left[\begin{array}{l}n.BuC{=}CSiEt_3\\ \quad SO_3^-\end{array}\right]_2$ p. 179
$\left[\begin{array}{l}n.PentC{=}CSiMe_3\\ \quad SO_3^-\end{array}\right]_2$ p. 179
$\left[\begin{array}{l}n.BuC{=}CSiEt_2Me\\ \quad SO_3^-\end{array}\right]_2$ p. 179

IV - ACIDES SULFONIQUES, SELS METALLIQUES ET DERIVES CRISTALLISES

$n.Bu\underset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH(SO_3Na)_2$ (sel de S.benzylthiouronium) p. 180
$t.BuC{\equiv}CSO_3H, 2\,H_2O$ p. 183
$t.BuC{\equiv}CSO_3Na$ (sel de S.benzylthiouronium) p. 182
$t.Bu\underset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH(SO_3Na)_2,\ H_2O$ p. 181
$n.Bu\underset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH(SO_3Na)_2$ (sel de S.benzylthiouronium) p. 180
$Me_3SiC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O$ p. 185
$Et_3SiC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O$ p. 185
$Me_3Si(Br)C{=}C(Br)SO_3Na$ (sel de S.benzylthiouronium) p.187

V - CHLORURES DE SULFONYLE ET SULFONAMIDES

$Me_2C{=}CHSO_2Cl$ p. 114

$Me_2C{=}CHSO_2N(CH_2\phi)\phi$ p. 114

$\phi(Cl)C{=}CHSO_2NH\phi$ p. 175

$\phi(Br)C{=}C(Br)SO_2Cl$ p. 176

$\phi(Et_2MeSi)C{=}CHSO_2Cl$ p. 177

$n.BuC(=O)-CH_2SO_2NH\phi$ p.180

$Me_3CC{\equiv}CSO_2Cl$ p.183

$Me_3SiC{\equiv}CSO_2Cl$ p.186

$Me_3Si(Br)C{=}C(Br)SO_2Cl$ p.187

BIBLIOGRAPHIE

1 - C.M. SUTER et J.D. MALKEMUS, "Organic Reactions", Vol.III, 141-147, J. WILEY-SONS (New-York), (1949).

E.E. GILBERT, "Sulfonation and Related Reactions", WILEY-SONS (New-York),(1965).

2 - F.G. BORDWELL, R.D. CHAPMAN et C.E. OSBORNE, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2002 et 2698 (1959).

3 - D.C. ENGLAND, M.A. DIETRICH et R.V. LINDSEY, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6181; (1960) ; M.A. DMITRIEV, G.A. SOKOLEVSKII et I.L. KNUYANTS, Izvest.Akad.Nauk.SSSR. 847, (1960) - C.A. 54, 2431, (1960).

4 - C.M. SUTER et J.D. MALKEMUS, J.Amer.Chem.Soc. 63, 978 et 1954 (1941).

5 - H. HEILING et H. HOFFMAN, Brevet allemand. 1, 235, 101 (1967) - C.A. 67, 28 et 776 (1967).

6 - J.V. TIERS, Brevet U.S. 3, 141, 898 (1964).

7 - A. BYGDEN, Journal Fur.Prakt.Chemie. 96, 86 (1917).

8 - J.D. COOPER, J.Org.Chem. 21, 1214 (1956).

9 - R.W. BOTT, C. EABORN et T. HASHIMOTO, J.Organomet.Chem. 3, 442(1965)

10 - M. SCHMIDT et H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 70, 657 (1958).

11 - N. DUFFAUT, R. CALAS et J. DUNOGUES, Bull.Soc.Chim.Fr. 512,(1963).

12 - C.M. SUTER, P.B. EVANS et J.M. KIEFER, J.Amer.Chem.Soc. 60, 538 (1938).

13 - S. COFFREY, G.W. DIVER, D. FAIRWEATHER et F. IRVING, Brevet Brit. 642, 206 - C.A. 45, 3412 (1951) ; H. DIMROTH, G. GRAFFINGER et H. HAUSSMAN, Brevet U.S. - 2, 273, 940 - C.A. 36, 3809 (1942).

14 - P. BAUMGARTEN, Ber - 59, 1166 et 1976 (1926).

15 - H. SCHMIDBAUR, Chem.Ber. 98, 1, 83 (1965).

16 - A.M. LUKIN, Dokl.Akad.Nauk.SSSR. 60, 591 (1948) - C.A. 43, 171 (1949).

17 - H. GILMAN, R.K. INGHAN et A.G. SCHMITH, J.Org.Chem. 18, 1743 (1953).

18 - V. CHVALOVSKY et V. BAZANT, Collection. Cséchoslov.Chem.Commun. 16, 580 (1950).

19 - H. GILMAN et J.F. NOBIS, J.Amer.Chem.Soc. 72, 2629 (1950).

20 - M. KANAZASHI et M. TAKAKUSA, Bull.Soc.Chim. Japon. 27, 441 (1954).

21 - H.A. CLARK, A.F. GORDON, C.W. YOUNG et M.J. HUNTER, J. Amer. Chem.Soc. 73, 3798 (1951).

22 - M. KANAZASCHI, Bull.Soc.Chim.Japon. 26, 493 (1953).

23 - A.D. PETROV, G.J. NIKISHIN, Zhur.Obshch.Khim. 26, 1233 (1956).

24 - L.H. SOMMER, L.H. TYLER et F.C. WHITMORE, J.Amer.Chem.Soc. 70, 2872 (1948).

25 - H. POST, "Silicones and other Organic Silicon Compounds", Reinhold Publ.Corp. (New-York), (1949).

26 - M.G. VORONKOV et Y.I. KAUDUBIAN, Zhur.Obshch.Khim. 26, 584, (1956).

27 - R. CALAS et P. BOURGEOIS, C.R. Acad.Sc.Paris. Sér.C. 268, 72(1969).

28 - B.N. DOLGOV, N.P. KHARITONOV et M.G. VORONKOV, J.Gen.Chem. USSR. 24, 861 ; 578 et 1178 (1954).

29 - E. BROUSSE, "Thèse 3ème Cycle Bordeaux (1964)". Voir aussi réf.28.

30 - R. CALAS, E. FRAINNET et Y. DENTONE, C.R. Acad.Sc.Paris. 269, 3777 (1964).

31 - H. NORMANT, T. CUVIGNY, J..NORMANT et V. ANGELO, Bull.Soc.Chim.Fr. 3446 (1965).

32 - A.D. PETROV, B.F. MIRONOV, V.A. PONOMARENKO et E.A. CHERNISCHEV, "Synthesis of organosilicon monomers", HEYWOOD (Londres), (1964).

33 - W.E. DAVIDSOHN et M.C. HENRY, Chem.Reviews. 88 (1967).

34 - A. BYGDEN, "Silicium als vertreter der kohlenstoffs organischer verbendungen" UPSALA (1916).

35 - H. CERFONTAIN, A. TELDER et L. VOLLBRACHT, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas. 83, 1103 (1964).

36 - D. VICARY et C.N. HINSHELWOOD, J.Chem.Soc. 1372 (1939) ; K.D. WADSWORTH et C.N. HINSHELWOOD, Ibid. 469 (1944) ; E. DRESE et C.N. HINSHELWOOD, Ibid. 649 (1944).

37 - R.J. GILLEPSIE et E.A. ROBINSON, Can.J.Chem. 39, 2189 (1961).

38 - C.C. PRICE, Chem.Reviews. 29, 37 (1941).

39 - R.T. MORISSON et R.N. BOYD, "Organic Chemistry", ALLYN-BACON Inc (Boston), (1966).

40 - F.S. KIPPING et L.L. LLOYD, J.Chem.Soc. 72, 449 (1901).

41 - A. LADEMBURG, Chem.Ber. 40, 2274 (1907).

42 - R.O.C. NORMAN et R. TAYLOR, "Electrophilic Substitutions in Benzenoïd Compounds". Elsevier (Amsterdam) (1965).

43 - F.B. DEANS et C. EABORN, J.Chem.Soc. 2299 (1967).

44 - R.A. BENKESER et F.S. CLARK, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1566(1960).

45 - R.A. BENKESER, R.A. HICKNER et D.I. HOKE, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2279 (1960).

46 - J. NASIELSKI et M. PLANCHON, Bull.Soc.Chim.Belg. 69, 1233 (1960).

47 - C. EABORN, P.M. JACKSON et R. TAYLOR, J.Chem.Soc.B. 613 (1966).

48 - R.W. BOTT, C. EABORN et P.M. GREASLEY, J.Chem.Soc. 4804 (1964).

49 - C. EABORN et R.W. BOTT, "Organometallic Compounds of the Group IV elements", Mc DIARMID Edit., M.DEKKER Inc.(New-York),(1968).

50 - C. EABORN, "Organosilicon Compounds", BUTTERWORTHS (Londres),(1960).

51 - C. EABORN et D.E. WEBSTER, J.Chem.Soc., 179 (1960).

52 - L.H. SOMMER, "Stereochemistry Mechanism and Silicon", Mc.GRAW-HILL (New-York) (1965).

53 - L.H. SOMMER, K.W. MICHAEL et W.D. KORTE, J.Amer.Chem.Soc. 89, 868 (1967).

54 - C. EABORN et O.W. STEWARD, J.Chem.Soc. 21 (1965).

55 - R.A. BENKESER et A. TORKELSON, J.Amer.Chem.Soc. 76, 1252 (1960).

56 - R. BAKER, R.W. BOTT, C. EABORN et P.N. JONES, J.Organometal.Chem. 1, 37 (1963).

57 - Y. SAKATA et T. HASHIMOTO, Yakugagu.Zasshi. 79, 881 (1959) ; C.A. 54, 358 (1960).

58 - W.J. HAGGERTY, L.W. BREED, J.Org.Chem., 26, 2464 (1961) ;
W.E. EVISON et F.S. KIPPING, J.Chem.Soc. 2774 (1931) ;
Z.M. MANULKIN, Zhur.Obshch.Khim. 18, 299 (1948) - C.A. 42,6744(1948)

59 - W.E. EVISON et F.S. KIPPINT, J.Chem.Soc. 2774 (1931).

60 - J.D. AUSTIN, C. EABORN et J.D. SMITH, J.Chem.Soc. 4744 (1963).

61 - A.Ya. YAKUBOVITCH et G.V. MOTSAREV, Zhur.obshch.khim. 23, 1014 (1953) - C.A. 47, 12281 (1953).

62 - A. Ya.YAKUBOVITCH et G.V. MOTSAREV, Zhur.obshch.khim. 23, 1059 (1953) - C.A. 48, 8186 (1954).

63 - T. HASHIMOTO,"Thèse Université de Leicester" (1962).

64 - J.R.F. JAGGARD, "Thèse Université de Leicester" (1965).

65 - M. SCHMIDT et H. SCHMIDBAUR, Angew.Chem. 70, 657 (1958).

66 - N. DUFFAUT, R. CALAS et B. MARTEL, Bull.Soc.Chim.Fr. 597,(1960).

67 - P. BOURGEOIS "Thèse de 3ème cycle" Bordeaux(1966).

68 - Y. MURAMOTO, Sc.Ind.Japon, 29, 315 (1955) - C.A. 50, 9946b (1956).

69 - L.J. BELLAMY, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", WILEY-SONS,(New-York) (1962).

70 - A. MARCHAND, J. VALADE, M.T. FOREL, M.L. JOSIEN et R. CALAS, Journal de Chimie Physique, 1142 (1962).

71 - D.E. FREEMAN et A.N. HAMBLY, Austral.J.Chem. 10, 227 (1957).

72 - M. KANAZASHI, Bull.Soc.Chim.Japon, 28, 44 (1955).

73 - G.V. GOLODNIKOV et C.N. KOROLEVA, Zhur.obshch.Khim, 31, 3738 (1961) - C.A. 57, 8601 (1962).

74 - L.H. SOMMER, G.M. GOLDBERT, C.E. BUCK, F.J. EVANS et F.C. WHITMORE, J. Amer.Chem.Soc. 76, 1613 (1954).

75 - V.F. MIRONOV, V.G. GLUKHOVTSEV et A.D. PETROV, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 104, 865 (1955) - C.A. 50, 11234 (1956).

76 - A.D. PETROV et G.I. NIKISHIN, Zhur.obshch.Khim. 26, 1233 (1956)- C.A. 50, 14 515 (1956).

77 - C.H. WAGNER, D.L. BAILEY, A.N. PINES, M.L. DUNHAM et D.B.Mc.INTIRE, Ind-Eng.Chem. 45, 367 (1953).

78 - G. FRITZ et J. GROBE, Z. Anorg.Allgem.Chem. 309, 98 (1961).

79 - L.H. SOMMER, L.J. TYLER et F.C. WHITMORE, J.Amer.Chem.Soc. 70, 1872 (1948).

80 - C.L. AGRE et W. HILLING, J.Amer.Chem.Soc. 74, 3875 (1952).

81 - D. GRAFSTEIN, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6650 (1955).

82 - A.D. PETROV et V.F. MIRONOV, Izv.Akad.Nauk. SSSR. 635 (1958) - C.A. 47, 10 471 (1958).

83 - P. BOURGEOIS et N. DUFFAUT, C.R.Acad.Sc.Paris. Sér.C. 266, 810 (1968).

84 - C.M. SUTER et F.G. BORDWELL, J.Amer.Chem.Soc. 65, 507, (1943).

85 - R. CALAS, P. BOURGEOIS et N. DUFFAUT, Résultats non publiés.

86 - H. PEPOUSE, Bull.Soc.Chim.Belg. 34, 133 (1925).

87 - W.E. TRUCE et P.F. GUNBERT, J.Amer.Chem.Soc. 72, 2401 (1950).

88 - REGNAULT, Ann.chim.phys. 45, 98 (1838) ;
MICHAEL et WEINER, J.Amer.chem.Soc. 58, 294 (1936).

89 - F.G. BORDWELL et M.L. PETERSON, J.Amer.chem.Soc. 76, 3442 et 3961 (1954).

F.G. BORDWEL et C.E.OSBORNE, J.Amer.chem.Soc. 81, 1995 (1959).

90 - F.G. BORDWELL, M.L. PATERSON et C.S. RONDESTVEDT, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3945 (1954).

91 - H.F. PARK et R.I. LONGLEY Jr, Brevet U.S. 2710, 882 (1955).

92 - M.A. BELOUS et I.Ya. POSTOVSKII, Zhur.Obshch.Khim. 20, 1701 (1950).

93 - W.E. TRUCE et R.W. CAMPBELL, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3593 (1966).

94 - I.A. SIKAIEV, M.F. SHOSTAKOVSKI et L.A. KAYUTENKO, Dokl.Akad.Nauk. SSSR. 15, 21, (1959).

95 - Voir référence 32.

96 - K.C. FRISCH et R.B. YOUNG, J.Amer.Chem.Soc. 74, 4853 (1952). L.L. SHCHUKOVSKAYA et A.D. PETROV, Izv.Akad.Nauk.SSSR. 1011, (1958) - C.A. 53, 1119 (1959).

97 - A.D. PETROV et L.L. SHCHUKOVSKAYA, Zhur.Obshch.Khim. 25, 1128 (1955) - C.A. 50, 3275 (1956).

98 - A.D. PETROV, S.I. SADYKH-ZADE et Y.U. P. EGOROV, Yzv.Akad.Nauk. SSSR. 722, (1954) - C.A. 49, 10835 (1955).

99 - H. GILMAN, A.G. BROOK et L.S. MILLER, J.Amer.Chem.Soc. 73, 968 (1953).

100 - W. FINDEISS, W. DAVIDSOHN et M.C. HENRY, J. Organometal.Chem.9, 435 (1967).

101 - M.F. SHOSTAKOVSKI, E.P. GRACHEVA et L.A. KAYUTENKO, Dokl.Akad. Nauk.SSSR. 132, 153 (1960) - C.A., 54, 20848 (1960).

102 - H. GILMAN et J.F. NOBIS, J.Amer.Chem.Soc. 72, 2629 (1950).

103 - R.W. BOTT, C. EABORN et D.R.M. WALTON, J.Organometal.Chem. 1, 420 (1964).

104 - L. BIRKOFER, A. RITTER et H. UHLENBRAUCH, Ber 96, 3280 (1963).

105 - F. CRAFTS et H. HEIZMANN, Ber. 33, 3856 (1900).

106 - C.S. RONDESTVEDT Jr, J. Amer.Chem.Soc. 76, 1926 (1954).

107 - A.V. DOMBROVSKY et G.M. PRILUTSKII. J.Gen.Chem. USSR, 25, 1887, (1955).

108 - B.M. GLADSHTEIN et L.S. SOBOROVSKII, Zhur. Obshch.Khim. 30, 1574 (1960).

109 - S.N. BHATTACHARYA, C. EABORN et D.R.M. WALTON, J.Chem.Soc.(c) 1266 (1968).

110 - L.A. CARPINO et R.H. RYNBRANDT, J.Amer.Chem.Soc.88, 5682 (1966).

111 - R. CALAS et P. BOURGEOIS, C.R. Acad.Sc.Paris. Ser C, 268, 1525 (1969).

112 - R. CALAS et P. BOURGEOIS, J.Organometal.Chem. 22, 89 (1970).

113 - E.A. GASTILOVICH, D.N. SCHIGORIN et N.V. KOMAROV, Tr.Komiss. Po.Spectroskopic.Akad.Nauk.SSSR. 158, 5 (1964).

114 - H. BUCHERT et W. ZEIL, Spectrochimica.Acta.18, 1043 (1962).

115 - L. PAQUETTE et L.W. HEMBROOK, Chem.News. 14, 44 (1966).

116 - W.E. TREUCE et C.C. ALFIERI, J.Amer.Chem.Soc. 72, 2740 (1952).

117 - C. EABORN, J.Chem.Soc. 2755 (1959).

118 - G.A. RUSSEL et K.L. NAGPAL, Tetrahedron.Letters. 421 (1961).

119 - P.D. GEORGE. Brevet U.S. 2, 802, 852 (1957). - C.A. 51, 17 982 (1957).

120 - G.A. RUSSEL, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4831 (1959).

121 - DAO-HUY-GIAO, C.R.Acad.Sc.Paris, sér.C, 260, 6937 (1965).

122 - N.S. VYAZANKIN, O.A. KRUGLAYA, Yu.I. DERGUMOV et G.A. RAZUVAEV, Zhur.Obshch.Khim. 33, 613 (1963) - C.A. 59, 1670 (1963).

123 - G.A. RUSSEL, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4815 et 4834 (1959).

124 - Z.M. MANULKIN, Zhur.Obshch.Khim. 18, 299 (1948) - C.A. 42, 6742(1948)

125 - H. SCHMIDBAUR et W. FINDEISS, Angew.Chem."Edit.Intern." 3, 696, (1964) et Ber. 99, 2187 (1966).

126 - MANULKIN, Zhur.Obshch.Khim. 16, 235 (1946) - C.A. 41, 90 (1947).

127 - F.S. KIPPING, Proc.Chem.Soc. 23, 9 (1907) et J.Chem.Soc. 91, 717 (1907).

128 - L.H.SOMMER, (Brevet U.S.) voir C.A. 47, 145 (1953) ; C.A. 46, 11229 (1952) et C.A. 46, 6435 et 10680 (1942).

129 - L.H. SOMMER, G.M. GOLDBERG, G.H. BARNES et L.S. STONE, J.Amer. Chem.Soc. 76, 1609 (1954).

130 - H. SAKURAI, K. TANINAGA, T. WATANABE et M. KUMADA, Tetrahedron Letters, 5493 (1966).

131 - E. FRAINNET, R. CALAS et P. GERVAL, C.R.Acad.Sc.Paris, 261, 1329 (1965).
E. FRAINNET, R. CALAS, P. GERVAL, Y. DENTONE et J. BONASTRE, Bull.Soc.Chim.Fr. 1259 (1965).

132 - M. KUMADA, M. YAMAGUCHI, Y. HAMAMOTO, J.I. NAKAJIMA et K. SHIINA, J.Org.Chem. 21, 1264 (1956).

133 - N. DUFFAUT, P. BOURGEOIS et R. CALAS, "3ème Symposium de Chimie Organométallique", (Munich) (1967).

134 - H. SCHMIDBAUR, L. SECHER et M. SCHMIDT, J.Organomet.Chem. 15, 77 (1968).

135 - J. DUBAC et P. MAZEROLLES, J.Organometal.Chem. 20, 5 (1969).

136 - H. SOMMER, W.P. BARIES et J.R. GOULD, J.Amer.Chem.Soc. 75, 3765 (1953).

137 - L.M. SHORR, H. FREISER et J.L. SPEIER, J.Amer.Chem.Soc. 77, 547, (1955).

138 - R. CALAS, Mme A. MARCHAND, E. FRAINNET et P. GERVAL, Bull.Soc. Chim.Fr. 6, 2478 (1968).

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DES REACTIFS ET TECHNIQUES D'IDENTIFICATION 7

CHAPITRE I : Synthèse des réactifs 9

A - Chlorosulfonate de triméthylsilyle..... 9

B - Composés organosiliciés de type Σ_4Si ; création de la liaison C-Si 11

1° - Voie organométallique 11

2° - Nouvelles synthèses de dérivés organosiliciques ; silylation des acétyléniques vrais 14

CHAPITRE II : Techniques d'identification 23

DEUXIEME PARTIE : SULFONATION DES ARYLALCOYLSILANES 29

CHAPITRE I : Scission de la liaison carbone aromatique-silicium 33

CHAPITRE II : Sulfonation des arylalcoylsilanes par le chlorosulfonate de triméthylsilyle 43

A - Introduction 43

B - Résultats 44

1° - Sulfonation des phénylalcoylsilanes 44

a) Phényltriméthylsilane 44

b) Phényltriéthylsilane 45

c) Diphényldiméthylsilane 46

d) Triphénylméthylsilane 47

2° - Sulfonation des phénylalcoylsilanes substitués 48

a) Dérivés du toluène 48

b) Dérivés du phénol 50

c) Bis(triméthylsilyl)benzène 52

C - Discussion et mécanisme..... 54

1° - Mode d'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle 55

2° - Hypothèses de mécanisme 55

D - Partie expérimentale 58

CHAPITRE III : Sulfonation des arylalcoylsilanes par les adduits de SO_3 67

A - Préparation des adduits de SO_3 68

B - Sulfonation par les complexes de SO_3 69

1° - Phényltriméthylsilane 69

2° - Aryltrialcoylsilanes substitués 70

C - Discussion et mécanisme 73

D - Partie expérimentale 74

CHAPITRE IV : Spectrométrie infrarouge des arylsulfonates siliciés 79

A - Vibrations des groupements siliciés 79

B - Vibrations des groupements sulfoniques 80

C - Vibrations du substrat aromatiques 81

RESUME ET CONCLUSIONS 85

TROISIEME PARTIE : SULFONATION DES ALCENYLSILANES 87

INTRODUCTION 89

CHAPITRE I : Sulfonation des vinylalcoylsilanes 93

A - Résultats 93

1° - Vinyltriméthylsilane 93

2° - Vinyltriéthylsilane 96

3° - Méthyl-2 propène-1 triméthylsilane 97

B - Discussion et mécanisme 102

1° - Structure du réactif 103
2° - Hypothèse de mécanisme 103

C - Partie expérimentale 110

CHAPITRE II : Sulfonation de l'allyltriméthylsilane .. 115

A - Résultats 115
B - Mécanisme 118

C - Partie expérimentale 120

RESUME ET CONCLUSIONS 123

QUATRIEME PARTIE : SULFONATION DES ALCYNES α-SILICIES 125

INTRODUCTION 127

CHAPITRE I : Résultats 131

A - Sulfonation par $ClSO_3Si(CH_3)_3$ 131

1° - Phényléthynyltriméthylsilane 131
2° - Autres phényléthynylsilanes 138
3° - Chloro-3 propynyl-1 triméthylsilane ... 138
4° - n.hexynyl-1 triméthylsilane 142
5° - Autres alcynylsilanes aliphatiques linéaires 149
6° - Diméthyl-3-3 butynyl-1 triméthylsilane 150
7° - Autres dérivés tertiobutyliques 155
8° - Bis(triméthylsilyl)acétylène 157
9° - Autres bis(trialcoylsilyl)acétylènes .. 162

B - Sulfonation par le "dioxanne, SO_3" 162

CHAPITRE II : Discussion et mécanisme 165

A - Mode d'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle 166

B - Mode de formation des composés sulfoniques à partir des alcynes α-siliciés 169

CHAPITRE III : Partie expérimentale 173

RESUME ET CONCLUSIONS 189

CINQUIEME PARTIE : SULFONATION DES TETRAALCOYLSILANES ET DES HEXAALCOYLDISILANES 193

INTRODUCTION 195

CHAPITRE I : Sulfonation des tétraalcoylsilanes ... 199

A : Résultats 199

1° - Tétraéthylsilane 199

2° - Butyltriméthylsilane 201

3° - Tétrabutylsilane 203

B - Discussion et mécanisme 204

C - Partie expérimentale 207

CHAPITRE II : Sulfonation des hexaalcoyldisilanes .. 213
Cas de l'hexaméthyldisilane 213

A - Résultats..... 213

1° - Monosulfonation 214

2° - Disulfonation 214

B - Discussion et mécanisme 217

C - Partie expérimentale 217

RESUME ET CONCLUSIONS 221

RESUME ET CONCLUSION GENERALE 223

APPENDICE 227

BIBLIOGRAPHIE 231

TABLE DES MATIERES 237

Vu et approuvé

BORDEAUX, le Avril 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE